

SÉRIE A, N° 221

N° D'ORDRE :

245

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

M. B. QUANQUIN

Ingénieur-chimiste de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'OXYDATION DIRECTE DES HYDRO-
CARBURES PAR L'AIR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

9 Juillet
Soutenues le **9** ~~Juin~~ 1931 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL *Président.*

GUICHARD...
DARMOIS } *Examinateurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

SÉRIE A, N° 221

N° D'ORDRE :

245

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

M. B. QUANQUIN

Ingénieur-chimiste de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'OXYDATION DIRECTE DES HYDRO-
CARBURES PAR L'AIR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1931** devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL *Président.*

GUICHARD... } *Examineurs.*
DARMOIS }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { H. LE CHATELIER. A. LEDUC.
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.
A. FERNBACH.

ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY.....	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD...	Botanique.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Mathématiques générales.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT...	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCO.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN...	Théories physiques.
E. ESCLANGON.....	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM	Botanique.
E. PÉCHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).
A. GUILLET....	Physique.
M. GUICHARD....	Chimie minérale.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.
A. DEREIMS....	Géologie.
A. DENJOY....	Calcul diff. et int.
H. MOUTON....	Chimie physique.
A. DUFOUR....	Physique (P. C. N.).
L. DUNOYER....	Optique appliquée.
M. JAVILLIER...	Chimie biologique.
ROBERT-LEVY...	Zoologie.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.
E. DARMOIS....	Physique.
G. BRUHAT....	Physique.
A. GUILLIERMOND	Botanique (P.C.N.).
F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
BEGHIN.....	Méc. théor. des fluides.
FOCH.....	Méc. expér. des fluides.
PAUTHENIER....	Physique (P. C. N.).
VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE.....	Théories physiques.
LABROUSTE.....	Physique du Globe.
FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
PRENANT.....	Zoologie.
P. JOB.....	Chimie générale.
CHRETIEN.....	Optique appliquée.



Secrétaire..... A. PACAUD

A MES CHERS PARENTS

RECHERCHES SUR L'OXYDATION DIRECTE DES HYDROCARBURES PAR L'AIR

Par B. QUANQUIN

Ingénieur-Chimiste de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

INTRODUCTION

PHÉNOMÈNE DU « CHOC » DANS LES MOTEURS A EXPLOSION

Le développement extrêmement rapide du moteur à explosion, au cours de ces dernières années, et son application à l'automobilisme et à l'aviation, en créant des problèmes d'ordre technique et économique, a beaucoup contribué à l'amélioration du rendement thermique de ces moteurs.

Il importe, en effet, d'utiliser au mieux l'énergie calorifique des carburants liquides naturels que la plupart des consommateurs, tributaires des rares pays producteurs, doivent importer à grands frais, et qui, d'autre part, représentent (surtout en aviation) un poids mort toujours désavantageux.

Or, parmi les moyens théoriques dont nous disposons pour accroître le rendement des moteurs à explosion, l'augmentation du taux de compression volumétrique est un des plus efficaces. Ce dernier est défini par le rapport :

$$\rho = \frac{V + v}{v}$$

V désignant le volume de la cylindrée, v celui de la chambre d'explosion. Le calcul montre, par exemple, qu'en passant de la compression 4 à la compression 6, le rendement théorique s'accroît de 20 o/o. Dans l'intervalle de compression de 4 à 8, il s'accroît de 32 o/o.

Le rendement pratique, bien que notablement inférieur au rendement théorique, augmente, comme l'a montré l'expérience, à peu près dans les mêmes proportions. Il semble donc, *à priori*, avantageux de pousser très loin la compression dans les moteurs. Mais en réalité, on est très limité pour la valeur de ce rapport de compression par le phénomène du « choc ».

Ce phénomène se manifeste par une combustion brutale du mélange carburé, accompagnée d'un bruit métallique qu'on désigne communément sous le nom de « cognage » et qui a pour premier résultat de diminuer notablement la puissance développée par le moteur. En outre, les explosions brisantes qui en résultent, fatiguent anormalement les différents organes en mouvement (piston, paliers, etc...) et occasionnent leur usure rapide.

De nombreuses recherches ont été exécutées, tant en France qu'à l'étranger, sur la nature physique du choc.

Il y a tout d'abord lieu de le différencier de l'auto-allumage par compression adiabatique. Il n'est guère possible d'admettre que les chocs qui se produisent avec les essences d'automobiles, quand on dépasse un taux de compression voisin de 5, soient dus à cet auto-allumage. Considérons, en effet, que dans un moteur Diesel, il faut atteindre un taux de compression supérieur à 9 pour obtenir l'auto-allumage du pétrole lampant, tandis que ce même combustible détermine le cognage d'un moteur à explosion pour une compression voisine de 4.

Le choc est également très différent d'une inflammation prématurée, due à la présence, dans la chambre de combustion, de points à haute température (pointe de bougie

ou particule de calamine à l'incandescence). Ce dernier phénomène tout à fait accidentel est généralement le fait, soit d'un refroidissement défectueux du cylindre, soit de son encrassement par des dépôts de carbone. Dans ce cas d'ailleurs, l'allure de l'explosion est la même que dans une combustion normale, hormis une certaine avance sur le temps d'allumage.

Dans le phénomène de choc, on serait en présence d'une combustion effectivement amorcée par l'étincelle électrique, mais qui se propagerait au sein du mélange d'une façon tout à fait particulière.

On l'assimile souvent à une « détonation » ou combustion détonante, très différente, au point de vue physique, de la combustion ordinaire (déflagration). Considérons un mélange gazeux d'air et d'essence faiblement comprimé, au sein duquel on fait jaillir une étincelle électrique. La combustion se propage autour de l'étincelle, de proche en proche, par conductibilité calorifique, chaque tranche du mélange gazeux s'enflammant quand elle a atteint sa température d'inflammation. La vitesse de propagation de la combustion est facilement mesurable par la méthode d'enregistrement photographique de Mallard et Le Chatelier (1). Elle varie avec différents facteurs : composition du mélange gazeux, forme et dimensions de l'enceinte, pression initiale du mélange. A la pression ordinaire, dans un tube de verre de 2 à 3 cm. de diamètre, Payman (2) a constaté, pour des mélanges d'hydrocarbures simples et d'air, des vitesses de propagation de l'ordre de 1 mètre à la seconde. D'après les mesures d'Egerton et Gates (3) qui ont travaillé sous pression, il semble que la vitesse de combustion normale dans un moteur ne doive guère dépasser quelques dizaines de mètres à la seconde. On voit que la combustion normale dans un moteur à explosion s'effectue avec une vitesse relativement modérée.

Il en est autrement de la combustion détonante. Le

mécanisme de propagation de la flamme est tout différent. Une tranche du mélange gazeux brûle rapidement en exerçant ainsi une compression énergique de la tranche qui la touche directement ; celle-ci se trouve de la sorte portée à une température suffisante pour s'enflammer à son tour. Cette succession très rapide de compressions et de combustions a reçu le nom d'onde explosive ou encore de combustion ondulatoire. Or, la vitesse de propagation de l'onde explosive est considérablement plus grande que celle de l'onde de combustion normale. Elle a été mesurée pour différents mélanges par plusieurs auteurs (Dixon (4), Lafite (5), Egerton et Gates (6), etc.) et se trouve être de l'ordre de 2 000 à 3 000 mètres par seconde, soit près de 150 fois la vitesse de l'onde de combustion normale.

Il est bien certain que si l'on admet que le choc est une détonation, le seul effet de cette énorme vitesse de combustion (réflexion de l'onde explosive sur les parois du cylindre, efforts brutaux sur les axes de pistons et têtes de bielles) fournit une explication satisfaisante des phénomènes observés lorsqu'un moteur « cogne ».

Cette hypothèse est en accord avec le fait que l'onde explosive est favorisée par l'augmentation de la pression initiale du mélange détonant (7). Par contre, elle est en opposition avec les faits expérimentaux suivants : d'une part, la formation de l'onde explosive est retardée par l'élévation de la température initiale du mélange gazeux (8), tandis que le choc est, au contraire, favorisé par un chauffage anormal du moteur, d'autre part, les antidétonants, c'est-à-dire les substances qui suppriment, ou, en tout cas, atténuent le choc dans les moteurs, ne semblent avoir aucune influence sur la combustion détonante (9) (10).

D'autres interprétations ont d'ailleurs été proposées. En fait, l'expérimentation directe sur un moteur à explosion étant pratiquement impossible, la nature physique du choc est encore actuellement assez mystérieuse. Nous ne nous

attarderons pas ici à discuter la valeur des différentes hypothèses envisagées ; il nous suffira de préciser un point sur lequel tous les auteurs semblent d'accord, à savoir que le choc résulte d'une libération brusque d'énergie dont les effets immédiats sont une soudaine augmentation de volume des gaz et une forte élévation de température.

De multiples essais ont été tentés pour éliminer ce phénomène qui limite fâcheusement les possibilités d'augmenter le taux de compression des moteurs à explosion et, par suite, leur rendement thermique. Ces essais sont d'ordre mécanique ou d'ordre chimique.

Moyens mécaniques de supprimer le choc dans les moteurs à explosion. — Parmi les solutions mécaniques proposées pour éliminer le choc, on peut signaler l'allumage simultané en plusieurs points de la chambre de combustion (11), le refroidissement intensif du moteur et le brassage des gaz, réalisés dans le moteur à turbulence de Ricardo (12), le piston à gradins imaginé par M. Dumanois (13) basé sur la propriété que possède l'onde explosive de se briser et de se transformer en une onde de combustion normale quand on dispose le long du tube où elle se propage de brusques augmentations de section.

Ces différents expédients, qui nécessitent des modifications mécaniques plus ou moins considérables du moteur actuel, bien qu'étant d'une efficacité certaine, ne résolvent qu'imparfaitement le problème de la suppression du choc.

Moyens chimiques : les antidétonants. — Une solution plus simple consiste à utiliser pour l'alimentation des moteurs, sans rien modifier à leur construction actuelle, des carburants qui ne donnent pas lieu au phénomène de choc ou seulement à des taux de compression très élevés.

C'est qu'en effet, tous les combustibles n'ont pas la même

aptitude au choc. Le benzène et ses homologues y sont réfractaires jusqu'à des compressions de l'ordre de 10 ; l'alcool éthylique se comporte à peu près de même, tandis que les essences commerciales pour automobiles commencent à détoner pour un taux de compression voisin de 5. Un mélange de 70 o/o de benzène et de 30 o/o d'essence fournit un carburant qui peut supporter un taux de compression de 7 sans donner lieu au choc. Le mélange de 50 o/o d'essence, 40 o/o de benzène et 10 o/o d'alcool éthylique constitue également un très bon carburant. Malheureusement, la production mondiale de benzène et d'alcool est actuellement beaucoup trop faible pour que l'usage de ces carburants, soit purs, soit en mélange avec les essences de pétrole, puisse se généraliser.

On a donc été conduit à rechercher s'il n'existerait pas des corps qui, mélangés en très faible quantité aux essences de pétrole, les rendraient beaucoup moins sensibles au choc. Ce sont ces considérations qui ont amené Midgley (14) à la découverte des antidétonants.

Parmi les produits signalés par cet auteur, susceptibles de jouer ce rôle, le plomb tétraéthyle s'est révélé le plus efficace. Il suffit d'en introduire 1/1 000 dans l'essence pour reculer jusqu'à 7 la limite de détonation. La plupart des dérivés organo-métalliques dont le métal est facilement oxydable (étain tétraéthyle, sélénium diéthyle, tellure diéthyle, etc...) jouissent plus ou moins de la même propriété. Il y a lieu également de signaler comme bons antidétonants les métaux carbonyles, en particulier le fer pentacarbonyle, puis quelques composés organiques moins efficaces, l'aniline, les dérivés phénoliques, les nitriles, etc...

La remarquable propriété dont jouissent les antidétonants a suscité l'intérêt général et de nombreuses théories furent imaginées pour expliquer le mécanisme de l'action antidétonante.

THÉORIES SUR L'ACTION DES ANTIDÉTONANTS

Parmi ces théories, on peut signaler celle de Jolibois et Normand (15). Ces auteurs admettent pour origine du choc un auto-allumage dû à la présence inévitable dans la chambre d'explosion d'aspérités ou d'arêtes vives qui favoriseraient l'inflammation. Le plomb tétraéthyle agirait en déposant, par sa décomposition thermique, un enduit de plomb pulvérulent sur ces surfaces catalysantes, augmentant ainsi le rayon de courbure des arêtes et atténuant tout à fait les aspérités. Cette explication intéressante n'est cependant pas générale puisqu'elle ne s'applique qu'aux antidétonants organo-métalliques.

Midgley (16) admet que l'antidétonant forme un écran qui gêne la propagation des radiations actives qu'il suppose nécessaire à la formation de l'onde explosive. Cette théorie originale manque cependant d'appuis expérimentaux.

Wendt et Grimm (17) pensent que le plomb tétraéthyle, en diminuant l'ionisation du mélange gazeux, entrave la propagation rapide de la flamme. Muraour (18) se range à une conception très analogue.

S'il est vrai que le plomb tétraéthyle réduit l'ionisation d'un mélange gazeux, comme le montrent les expériences de ces auteurs, il reste à prouver que ces ions jouent un rôle quelconque dans l'apparition du choc.

Nous ne nous étendrons pas sur les vues de Christian-sen (19) qui attribue à certaines molécules du mélange (molécules chaudes) la propriété d'amorcer l'onde détonante, ni sur celles de Charch, Mack et Boord (20) qui pensent que la combustion rapide de l'antidétonant dispersé sous forme de très fines particules crée un nuage de gaz brûlés nuisant à la propagation de l'onde explosive.

Ces diverses théories, dont plusieurs sont fort ingénieuses, n'en constituent pas moins un ensemble assez confus. L'esprit reste indécis devant une telle divergence de points de vue. Toutes, d'ailleurs, ou bien ne s'appliquent qu'à un antidétonant particulier (plomb tétraéthyle) ou bien sont en contradiction avec certains faits d'observation. Mais la plus grande objection qu'on puisse leur faire est qu'elles manquent de preuves expérimentales solides.

Il en est d'autres cependant qui semblent, depuis quelques années surtout, avoir trouvé un très grand nombre de partisans, parce qu'elles rendent compte du plus grand nombre de faits ; ce sont celles basées sur la formation de peroxydes.

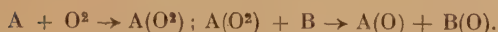
THÉORIES BASÉES SUR LA FORMATION DE PEROXYDES

Elles ont été avancées par Charles Moureu et ses collaborateurs, puis par H. Callendar (21), indépendamment l'un de l'autre.

1. — *Théorie de MM. Moureu, Dufraisse et Chaux* (22). — Ces auteurs supposent que les hydrocarbures saturés réagissent partiellement avec l'air dans le cylindre chaud du moteur avec formation de peroxydes très actifs, susceptibles de se décomposer brutalement à une température critique en amorçant la détonation.

Une molécule d'hydrocarbure A s'unirait à une molécule d'oxygène activée pour donner le peroxyde $A(O^2)$. Ils expliquent alors l'action des antidétonants par un phénomène de catalyse antioxygène :

Le peroxyde $A(O^2)$ oxyderait l'antioxygène (antidétonant) B avec formation de deux peroxydes $A(O)$ et $B(O)$. Ces deux peroxydes antagonistes se détruiraient en régénérant A, B et la molécule d'oxygène désactivée suivant le schéma :



Cette hypothèse est basée sur la constatation, faite par ces auteurs, que les antidétonants ($Pb(C^2H^5)^4$, naphtylaminés, aniline, pyrogallol, etc...) ralentissent l'absorption de l'oxygène par la paraffine et le pétrole lampant à 160° (22). Elle est également en accord avec les travaux ultérieurs de MM. Berl, Heize et Winnaker (23) qui ont constaté un ralentissement très net de l'oxydation de l'hexane, circulant avec de l'air sur de l'oxyde de fer (Fe^2O^3) chauffé à 400° , par addition à cet hydrocarbure d'une petite quantité de plomb tétraéthyle. Elle explique d'une façon satisfaisante l'influence des antidétonants sur la vitesse de combustion (24) et la vitesse de propagation de la combustion (25) qui sont ainsi sensiblement diminuées.

2. — *Hypothèse de Callendar.* — M. Callendar (21) admet que les hydrocarbures forment au moment de la compression dans le cylindre des « gouttes nucléaires » qui sont dans un état très actif et absorbent l'oxygène en donnant des peroxydes. Ceux-ci constituent des centres d'énergie capables de provoquer par leur décomposition l'inflammation spontanée. Les antidétonants organo-métalliques agiraient en déposant à la surface des gouttes une couche de métal finement divisé qui empêcherait leur oxydation. Quant aux antidétonants ne renfermant pas de métaux, ils dilueraient simplement les gouttes, élevant ainsi leur température d'inflammation.

De nombreux auteurs estiment avec Moureu et Callendar que le produit primaire de l'action de l'oxygène sur les hydrocarbures est un peroxyde. Tels sont : MM. Duma-nois (26) conduit de son côté à la théorie des peroxydes par ses travaux sur les moteurs, Grün (27), Bennett et Mar-dles (28), Brunner et Rideal (29), etc.,

Il faut reconnaître que ces théories expliquent jusqu'alors mieux que toute autre, les propriétés des antidétonants. Elles ont en particulier le grand mérite d'avoir attiré l'attention sur la possibilité d'une précombustion des hydrocarbures dans les moteurs à explosion, avant l'inflammation du mélange par l'étincelle électrique.

Il semblait assez vraisemblable, en effet, que le choc, qui est en relation étroite avec la nature chimique des carburants, soit consécutif à une modification chimique de ces carburants pendant le séjour du mélange gazeux dans le cylindre du moteur. Une telle modification ne peut guère s'interpréter d'ailleurs, que par une oxydation lente qui donnerait naissance à des composés oxygénés peu stables et doués d'une grande réactivité. Mais il était bien difficile, par contre, dans l'état actuel de nos connaissances, de fixer la nature de ces composés intermédiaires et de déterminer par quel mécanisme ils engendrent le choc.

En réalité, nous n'avons aucune preuve expérimentale de l'existence de ces peroxydes d'hydrocarbures. Plusieurs auteurs (Moureu et Dufraisse (22), Brunner et Rideal (29), J. C. Pope, F. I. Dykstra et G. Edgar (30), etc...) ont signalé que les produits d'oxydation lente de certains hydrocarbures saturés donnent avec l'iodure de potassium une mise en liberté d'iode. Mais cette réaction se produit avec un si grand nombre de substances qu'elle ne saurait, par suite, suffire à caractériser un composé bien déterminé. Il n'est pas invraisemblable, par exemple, qu'elle soit due, dans certains cas, à la formation d'eau oxygénée (V. Berl, Heize et Winnaker (23)). On s'explique, par ailleurs, difficilement, d'après les lois de la chimie organique, la possibilité d'existence d'un peroxyde d'hydrocarbure saturé.

En résumé, le plus grand reproche qu'on puisse adresser à ces théories, cependant très séduisantes, c'est qu'elles envisagent un mécanisme de précombustion absolument hypothétique.

OBJET DE CE TRAVAIL

Il ressort nettement de cet exposé rapide que si les différentes théories destinées à expliquer l'action antidétonante forment un ensemble aussi confus, c'est que nos connaissances actuelles sur la combustion des hydrocarbures sont tout à fait insuffisantes.

Force nous était donc, pour nous faire une idée exacte de ce qui se passe dans le cylindre d'un moteur, d'entreprendre l'étude systématique du processus d'oxydation des hydrocarbures par l'air, tout particulièrement sous l'influence de la température et de la pression.

C'est en nous basant sur ces considérations que nous avons abordé le problème du choc.

Nous avons divisé notre travail en deux parties principales.

Dans la première, nous avons étudié les différentes manifestations physiques qui accompagnent l'oxydation des hydrocarbures saturés par l'air dans des conditions très voisines de celles qui se trouvent réalisées dans un moteur à explosion pendant la compression adiabatique. Ces manifestations physiques (anomalies de dilatation des mélanges carburés, phénomènes d'inflammation spontanée, pressions d'explosion et dégagement de chaleur, etc...) devaient nous fixer sur les conditions physiques qui doivent être réalisées pour obtenir le choc dans les moteurs et, par suite, sur celles qui sont les plus favorables à la recherche analytique des produits intermédiaires d'oxydation, auxquels il était raisonnable d'attribuer l'origine du choc.

La deuxième partie de notre travail est presque exclusivement réservée à l'analyse chimique des produits d'oxydation lente des hydrocarbures, dans les conditions fixées précédemment.

Par ces recherches analytiques, nous avons mis en évidence la formation de peroxydes organiques doués d'une très grande réactivité et déjà connus, bien qu'ils aient été préparés jusqu'alors par une voie toute différente. Ces peroxydes nous ont donné l'explication des nombreux faits expérimentaux acquis au cours de nos travaux et nous ont amené à une interprétation nouvelle du choc dans les moteurs, ainsi que du mode d'action des antidétonants.

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de chimie-physique de l'École supérieure de chimie de Mulhouse, durant les années 1929 et 1930, sous la direction de M. Mondain Monval, Professeur de chimie-physique.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon maître ma profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer et l'intérêt journalier qu'il a porté à mes travaux.

Je remercie également mes anciens professeurs, et plus particulièrement M. Battegay, Directeur de l'École supérieure de chimie, de l'intérêt qu'ils m'ont toujours témoigné.

Que MM. Pascal, Marcel Guichard et Darmois, Professeurs à la Faculté des sciences de Paris, qui ont accepté de participer à la Commission d'examen, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Avant de commencer l'exposé de nos propres expériences, il nous semble indispensable de passer rapidement en revue les principaux travaux faits jusqu'à ce jour sur l'oxydation des hydrocarbures, dans des conditions plus ou moins voisines de celles que nous avons adoptées.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE DE L'OXYDATION LENTE DES HYDROCARBURES SATURÉS PAR L'AIR

L'observation d'une oxydation lente des hydrocarbures saturés par l'air ou l'oxygène sans aucun catalyseur est déjà ancienne. Elle semble avoir été faite tout d'abord, en 1868, sur la paraffine, par Bolley et Tuschmid (31), puis par Jasonkowitch (32), qui, indépendamment l'un de l'autre, constatèrent que la paraffine blanche chauffée longtemps en présence d'air, se transforme en une masse résineuse.

En 1882, Perkin (33) observait que des vapeurs de carbures forméniques (pentane, hexane, heptane) en passant sur des surfaces métalliques fortement chauffées, telles, par exemple, qu'une boule de cuivre ou un bain de métal en fusion, donnaient lieu à une luminescence bleue très pâle et observable seulement dans l'obscurité complète. Cette luminescence qui, d'après Perkin, accompagne une oxydation lente, se différencie d'une flamme ordinaire non seulement par son intensité lumineuse extrêmement faible, mais encore par l'insignifiante quantité de chaleur qu'elle dégage. C'est pour cette raison qu'on a donné à ce phénomène curieux le nom de « flamme froide ». Perkin observait encore la lueur bleue avec les alcools supérieurs (au delà de l'alcool amylique) et d'une façon particulièrement nette avec l'éther éthylique et l'acétaldéhyde.

En 1884, Schaal (34) reconnaissait la possibilité d'obtenir des acides gras par l'oxydation de la paraffine et faisait breveter un procédé de fabrication de ces acides. Puis F. Schulz (35) signale en 1912 la formation d'aldéhydes dans l'oxydation lente de la paraffine à l'air.

Les idées de Schaal, longtemps abandonnées, ont été reprises depuis la fin de la dernière guerre par un nombre considérable de chercheurs qui essayaient, pour la plupart, de mettre au point un procédé de fabrication industrielle d'acides gras à partir de la paraffine. On peut citer entre autres les travaux de M. Bergmann (36) ; W. Schneider (37) ; Fischer et Schneider (38) ; D. Fanto (39) ; Grün (40) ; A. Langer (41) ; C. Kelber (42) ; Francis, Pope et Coysh (43) ; Francis, Millard, Rutt, Watkins, Wallington et Garner (44) ; Petroff et Danibowitsh (45) ; Moureu, Dufraisse et Chaux (46) ; S. Landa (47), etc...

Nous n'entrerons pas dans le détail de ces nombreux travaux. Ce qu'il en résulte de plus important pour l'étude qui nous intéresse, c'est que la paraffine réagit avec l'oxygène de l'air, déjà sensiblement à 100°, en absence de tout catalyseur, et rapidement au voisinage de 150°. Les produits de cette combustion lente sont des acides gras (depuis l'acide formique jusqu'à des termes élevés comme l'acide décylique), du gaz carbonique et de l'eau. Il est possible de saisir également des aldéhydes et même des alcools, comme l'a montré tout récemment S. Landa (47). Cette formation d'alcool est particulièrement intéressante pour expliquer le mécanisme de l'oxydation, comme nous aurons l'occasion de le voir plus loin. En outre, certains auteurs mentionnent des produits intermédiaires qui présenteraient la nature de peroxydes instables, pouvant, dans certaines conditions mal précisées, se décomposer avec explosion (V. Grün ; Moureu, Dufraisse et Chaux (46)).

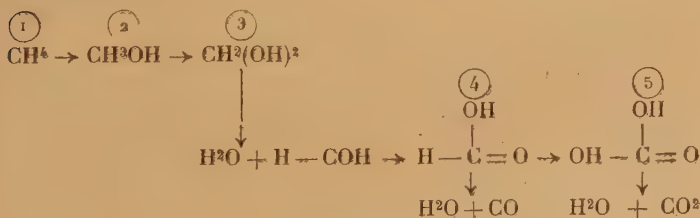
La paraffine, mélange complexe d'hydrocarbures saturés à poids moléculaire élevé, n'est pas seule à manifester de

l'affinité pour l'oxygène libre, à des températures modérées. Les carbures simples, à commencer par le méthane, donnent également, quoique à des températures plus élevées, des phénomènes de combustion lente.

W. Bone et ses collaborateurs (48) (Wheeler, Stockings, Drugman, Andrew) ont poursuivi, dans les années 1902 à 1906, une longue étude sur l'oxydation lente des premiers termes des carbures forméniques (méthane, éthane, propane, butane) par l'oxygène gazeux en tube scellé. Ils ont constaté, dans le cas du méthane, la formation intermédiaire de formaldéhyde, les produits ultimes étant constitués par du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau. Pour les termes suivants, ils ont mis en évidence la présence de formaldéhyde, d'acétaldéhyde, de gaz carbonique, d'oxyde de carbone et d'eau.

D'après ces résultats expérimentaux, les auteurs ont imaginé un mécanisme d'oxydation très séduisant et connu généralement sous le nom de théorie de l'hydroxylation. Cette théorie admet une transformation successive des atomes d'hydrogène en groupes hydroxyles, avec formation primaire d'alcools, puis de glycols, qui peuvent alors évoluer de différentes manières.

Pour fixer les idées, nous allons donner schématiquement le processus de l'oxydation du méthane tel qu'ils se le représentent :



Il est à remarquer que Bone et ses collaborateurs n'ont jamais isolé d'alcools dans les produits d'oxydation. Ils expliquent ce fait par leur évolution extrêmement rapide

aux températures de leurs expériences, qui étaient réalisées entre 400 et 500°. Les résultats récents de S. Landa (47), qui a trouvé des alcools dans la combustion lente de la paraffine, semblent être un appui expérimental sérieux à la théorie de l'hydroxylation.

Wheeler et Blair (49) ont étudié spécialement l'oxydation de l'hexane. Faisant passer un mélange d'hexane et d'oxygène dans un tube de verre chauffé à 480-590°, ils constatèrent la formation d'aldéhydes supérieures, d'acétaldéhyde, de formaldéhyde, d'hydrocarbures non saturés, d'une petite quantité d'acides gras, d'eau, puis des gaz CO, CO². L'hydrogène n'apparaît qu'à haute température.

H. Callendar (50) a indiqué, pour l'hexane également, un processus d'oxydation très analogue, à la température de 300°. Ses résultats analytiques sont en accord avec ceux de Wheeler et Blair. Aucun de ces auteurs ne mentionne cependant la formation d'alcools. Pour cette raison, Callendar rejette la théorie de l'hydroxylation de Bone et suppose que les aldéhydes proviennent d'une décomposition de peroxydes alkyls, sans en donner d'ailleurs de preuves expérimentales directes.

Berl, Heize et Winnaker (51) dans une étude sur le processus d'oxydation des hydrocarbures dans les moteurs à explosion ont été amenés à rechercher les produits intermédiaires de l'oxydation de l'hexane. Dans leurs essais, le mélange gazeux de vapeur d'hexane et d'air passait dans un tube à combustion rempli d'une matière catalysante constituée, soit par de l'oxyde de fer (Fe²O³), soit par de l'argent métallique. Ils déterminaient par l'analyse les quantités d'acides et d'aldéhydes formées, ainsi que l'indice d'iode (produits oléfiniques) et les gaz de combustion. Signalons que, en plus des aldéhydes déjà trouvées par de nombreux auteurs (formol, acétaldéhyde, etc...), ils ont mis en évidence l'acroléine, caractérisée sous forme d'acrylate de baryum.

D'après ces auteurs, l'oxydation débute vers 350° et se manifeste par une formation d'eau précédant l'apparition du gaz carbonique. Ce fait les conduit à admettre que le premier stade de l'oxydation serait une déshydrogénation, hypothèse déjà formulée par J. S. Lewis (52). L'hydrogène provenant de cette déshydrogénation brûlerait en formant de l'eau et de l'eau oxygénée, tandis que le résidu non saturé donnerait un peroxyde organique instable qui jouerait le rôle de foyer pour une oxydation rapide de la majeure partie de l'hydrocarbure en CO , CO^2 et H^2O . Ces peroxydes n'ont pas été décelés par Berl et ses collaborateurs. Il est bien certain d'ailleurs que l'eau oxygénée (dont les auteurs supposent la formation) serait une cause d'erreur difficile à éliminer si on cherchait à les caractériser par leur seule action oxydante.

Tout récemment, J. C. Pope, F. I. Dysktra et G. Edgar (53) ont étudié l'oxydation de l'octane normal. Ils ont fait passer un mélange de vapeur d'octane et d'air, en proportions bien définies, à travers un tube de verre chauffé dans un four électrique à une température variable. Ils se proposaient de mesurer la vitesse d'oxydation en fonction de la température, en déterminant quantitativement les différents produits d'oxydation, aldéhydes, acides, CO , CO^2 , H^2O et l'oxygène absorbé.

D'après leurs résultats, une oxydation très faible commence à 200° . Elle devient très nette à 270° et augmente progressivement jusqu'à 650° où elle prend l'allure d'une combustion vive. Les auteurs ont essayé de déceler des peroxydes dans les produits d'oxydation, mais bien que ces derniers manifestent une certaine activité vis-à-vis de l'acide iodhydrique, ils n'attachent qu'une faible valeur à ce moyen d'investigation; en insistant sur les causes d'erreur qui peuvent l'entacher.

Nous n'avons pas l'intention d'examiner en détail à cet endroit tous les travaux réalisés jusqu'à ce jour sur l'oxy-

dation des hydrocarbures. Nous nous réservons de revenir dans la suite sur ceux qui nous ont paru les plus intéressants ou qui se rapprochent davantage des conditions de nos propres expériences. En particulier, les expériences de J. S. Lewis, de M. Brunner et E. K. Rideal, qui ont réalisé des oxydations en vase clos et sous pression, seront examinées en détail dans le courant de notre exposé.

Ce rapide historique résume cependant les résultats expérimentaux les plus importants. Nous devons en tirer la conclusion que les hydrocarbures paraffiniques, malgré leur nature de combinaisons saturées, manifestent vis-à-vis de l'oxygène libre une affinité remarquable. Cette aptitude à fixer l'oxygène n'est pas seulement le fait de la paraffine ordinaire, mais également des carbures à faible poids moléculaire qui sont les constituants principaux de la plupart des essences de pétrole.

D'autre part, la température à laquelle commence l'oxydation, si l'on se base sur les chiffres indiqués par les différents auteurs, est du même ordre de grandeur que celle qui existe dans un moteur à la fin de la compression adiabatique ⁽¹⁾. On voit qu'il n'est pas téméraire de supposer qu'un mélange d'hydrocarbure et d'air subisse un commencement de combustion pendant sa compression dans le cylindre des moteurs, ni d'attribuer à cette précombustion un certain rôle dans le phénomène du choc.

(¹) L'expérience a montré que pour un taux de compression de par exemple 5 (qui est peu dépassé en pratique) la température du mélange gazeux en fin de compression atteint 250°.

CHAPITRE II

OXYDATION DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES PAR L'AIR SOUS PRESSION

Dans les travaux sur l'oxydation des hydrocarbures que nous avons passé en revue au chapitre précédent, les différents auteurs se sont placés dans des conditions expérimentales très sensiblement éloignées, en particulier au point de vue de la température, de celles qui se trouvent réalisées dans la chambre de compression d'un moteur à explosion. D'un autre côté, l'étude directe des réactions chimiques qui peuvent s'effectuer dans cette chambre, au sein du mélange détonant avant son inflammation par la bougie, ne peut guère être faite sur le moteur lui-même, pendant la très petite fraction de seconde que dure la course de compression. Mais cette étude peut être effectuée très aisément, au ralenti, suivant le procédé imaginé par MM. Dumanois et Mondain Monval (54) dont le principe consiste à chauffer, à volume constant, un mélange gazeux sous pression d'air et d'hydrocarbure et à suivre les modifications chimiques subies par ce mélange, en étudiant ses variations de pression. Les expériences exécutées par ces auteurs roulaient sur le pentane normal. Nous avons poursuivi ces recherches et les avons étendues à plusieurs hydrocarbures saturés (hexane, heptane, octane) et à des essences commerciales pour automobiles.

Étant donné qu'au cours d'une bonne partie de notre travail, nous avons adopté la même technique et que ce sont leurs résultats qui ont orienté nos premières recher-

ches, nous allons relater les expériences de ces auteurs et les conclusions auxquelles ils étaient arrivés lorsque nous avons poursuivi cette étude dans la voie qu'ils avaient tracée.

Dans la suite, les faits nous ont conduit à modifier assez profondément ce mode expérimental.

TECHNIQUE ET PRINCIPAUX RÉSULTATS DES RECHERCHES DE MM. DUMANOIS ET MONDAIN MONVAL

Ces auteurs chauffaient en vase clos, dans une bombe d'acier très résistante, une quantité connue et variable de pentane avec un certain volume d'air sous une pression initiale voisine de celle qui existe dans un moteur à la fin de la compression adiabatique ⁽¹⁾. Ils mesuraient alors la pression croissante du mélange gazeux en fonction des températures. Des anomalies dans les variations de cette pression pouvaient donner de précieuses indications sur la formation éventuelle de composés d'oxydation et sans doute sur le rôle de ces derniers dans les phénomènes d'inflammation spontanée.

En fait, la courbe de pression en fonction de la température présente l'allure générale donnée par la figure 1.

La première partie de cette courbe se caractérise par une montée rapide de pression qui correspond à la vaporisation du pentane dont la tension vient s'ajouter à celle de l'air. Lorsque le liquide s'est entièrement vaporisé, l'accroissement de pression se ralentit et les points expérimentaux s'alignent sur une droite qui coïncide sensiblement avec celle représentant la dilatation d'un gaz parfait. Toutefois, à une température voisine de 120°, les points s'écartent

⁽¹⁾ L'appareil sera décrit en détail au moment de l'exposé de nos expériences.

de plus en plus de la droite théorique et cet écart correspond à une baisse sensible de pression. Enfin, à une température bien déterminée (environ 220° pour le pentane), la pression subit une remontée d'abord légère puis de plus en plus importante qui se termine finalement par une poussée violente d'allure explosive. En même temps, la température de la bombe s'élève de façon très sensible, accusant une combustion plus ou moins vive de l'hydrocarbure.

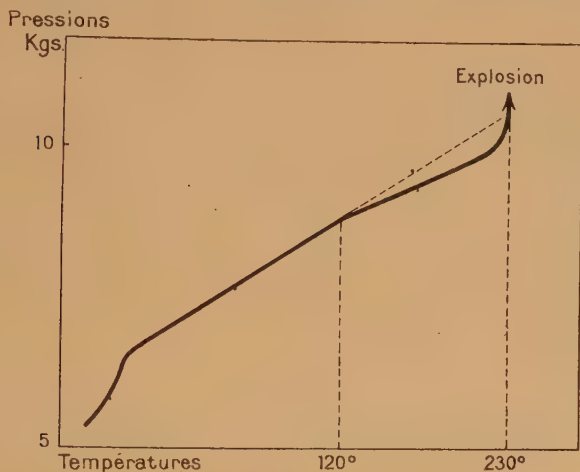


Fig 1.

L'examen de la courbe des pressions fait en somme ressortir deux anomalies bien caractérisées :

- 1° une baisse de pression vers 120° ;
- 2° une remontée de la pression précédant immédiatement l'inflammation spontanée.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PENTANE SUR LES PHÉNOMÈNES PRÉCÉDENTS

MM. Dumanois et Mondain Monval ont tout d'abord cherché quelle était l'influence de la concentration du pentane

sur les phénomènes précités. Partant toujours d'une même pression d'air initiale (5,5 kg., plus la pression atmosphérique) ils introduisaient dans la bombe des quantités de pentane croissantes d'une expérience à l'autre. Afin de ne pas faire varier la durée d'échauffement des mélanges, la bombe était toujours chauffée avec la même vitesse. Pour une ouverture bien déterminée et fixe des robinets d'amenée de gaz aux brûleurs, la température d'inflammation du mélange gazeux (qui variait peu d'un essai à l'autre) était atteinte en 35 minutes.

Ils notaient dans chaque cas :

- A. La température d'inflammation spontanée.
- B. L'élévation de température de la bombe consécutive à l'explosion.
- C. La pression maxima développée par l'explosion.
- D. La pression de la masse gazeuse après inflammation.
- E. Enfin la présence ou l'absence de dépôts de noir de fumée.

Voici les faits qu'ils ont constatés :

1° Si l'on introduit dans la bombe une quantité de pentane inférieure à celle correspondant à la combustion théorique complète (0,45 cm³), il n'y a pas d'inflammation spontanée et pas d'anomalie dans la courbe pression-température qui suit sensiblement la loi des gaz parfaits. Toutefois, vers 250°, une faible remontée de pression se manifeste, suivie d'une portion de courbe sensiblement parallèle à la première (figure 2).

2° Pour des concentrations supérieures à 0 cm³ 45, la baisse de pression signalée plus haut se produit plus ou moins nettement d'un essai à l'autre, mais toujours dans l'intervalle de température 120-150°. Par contre, l'influence de la concentration en hydrocarbure est tout à fait nette sur les températures d'apparition de la remontée de pression et d'inflammation spontanée. Celles-ci sont d'autant plus basses que la proportion de pentane est plus élevée. L'influence

de la concentration s'est montrée également prépondérante en ce qui concerne les modalités de la combustion, pressions d'explosion, échauffements de la bombe, dépôts de carbone. Les courbes permettent de s'en rendre compte (figure 3).

Sur ce graphique on a porté en abscisse les quantités de pentane exprimées en centimètres cubes, et en ordonnées, d'une part, les pressions après explosion et les pressions

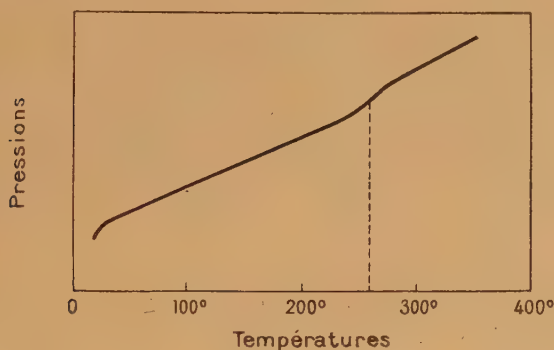


Fig. 2.

maxima d'explosion, de l'autre, les élévations de température de la bombe. Un secteur hachuré représente la zone du dépôt de noir de fumée.

Ce graphique met en évidence deux faits particulièrement remarquables : tout d'abord, le dépôt de carbone dans des limites de concentration très étroites, et en second lieu, la discontinuité des courbes de pression d'explosion et d'élévation de température de la bombe, pour la concentration en pentane correspondant à la disparition du dépôt de carbone. Il n'est pas étonnant qu'il ne se forme pas de noir de fumée en dessous de 1 cm³ de pentane, puisqu'il s'agit alors d'un mélange relativement pauvre en hydrocarbure ; il est normal également qu'il s'en forme à partir du moment où on a un gros excès de pentane par rapport à l'air ; mais

il semble tout à fait anormal que ce dépôt de carbone ne se produise plus au delà d'une certaine concentration, bien que l'inflammation ait lieu, comme en témoignent la poussée de pression et l'échauffement de la bombe.

Il semblait hors de doute qu'il y eut là une profonde modification chimique de la combustion.

Tels sont, brièvement résumés, les principaux résultats

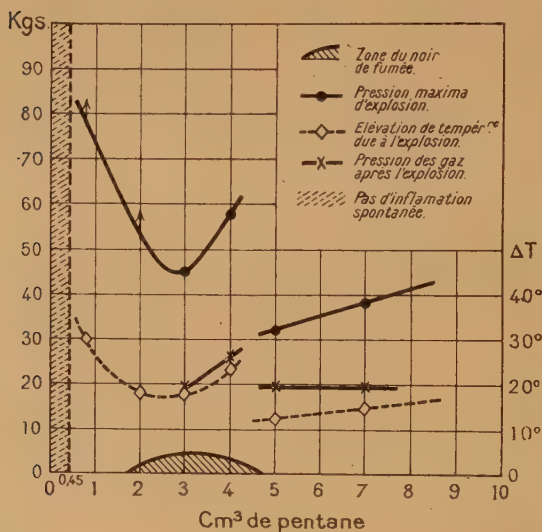


Fig. 3.

obtenus par MM. Dumanois et Mondain Monval. Ils posaient, pour l'étude que nous nous proposons d'entreprendre, des problèmes de la plus haute importance que nous pouvons grouper de la façon suivante :

1° Comment expliquer l'absence de dépôts de noir de fumée au delà d'une certaine concentration en pentane et les discontinuités des courbes de pression et d'échauffement de la bombe ?

2° De quelle nature sont les réactions chimiques qui

interviennent au moment de la montée de pression précédant immédiatement l'inflammation spontanée et qui, vraisemblablement, amorcent cette inflammation ?

3° Quelle est la cause de la baisse de pression constatée sur les courbes pression-température entre 120-160° ? S'il s'agit d'une condensation entre l'hydrocarbure et l'oxygène de l'air, quelle est la nature de la combinaison ainsi formée et son rôle sur les autres phénomènes observés ?

Avant de répondre expérimentalement à ces diverses questions, il nous a paru cependant indispensable de nous rendre compte si les phénomènes observés par MM. Dumanois et Mondain Monval se retrouveraient avec d'autres hydrocarbures saturés simples et quelle serait la façon de se comporter de carburants plus complexes tels que les essences de pétrole commerciales.

OXYDATION A LA BOMBE DE PLUSIEURS HYDROCARBURES SATURÉS SIMPLES ET DES ESSENCES DE PÉTROLE COMMERCIALES

Dispositif expérimental. — L'appareil dont nous avons fait usage (fig. 4) est le même que celui utilisé précédemment par MM. Dumanois et Mondain Monval.

Il est constitué par une bombe cylindrique en acier d'une capacité de 700 cm³. Ses parois, mesurant de 12 à 15 mm. d'épaisseur, lui assurent une résistance considérable à la pression.

Cette bombe est pourvue à sa partie supérieure d'un orifice circulaire sur lequel vient s'emboîter, par l'intermédiaire d'un joint en cuivre rouge, un couvercle d'acier. Ce dernier s'applique énergiquement sur l'ouverture grâce à 4 écrous se vissant sur des goujons solidaires de la bombe. On obtient de la sorte une fermeture parfaitement étanche. Le couvercle d'acier porte un tube de bronze très résistant

qui fait communiquer l'intérieur de la bombe avec un manomètre métallique et un robinet pointeau destiné à

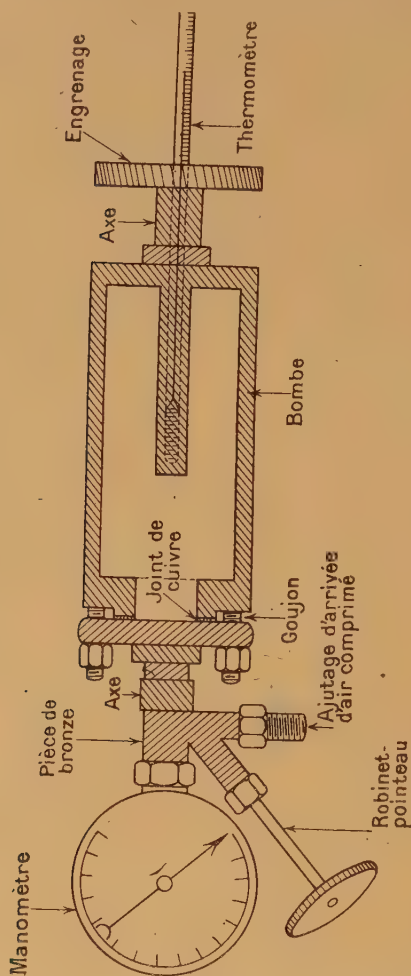


Fig. 4.

l'introduction d'air sous pression. Ce manomètre est gradué jusqu'à 30 kg. Chaque kg. est subdivisé en $1/4$ de kg.

et correspond à un déplacement de l'aiguille d'environ 8 mm., ce qui rend possible la lecture des pressions au $1/10$ de kg. Il est muni d'un dispositif de sécurité constitué par une petite soupape, qui, au moment de l'explosion, vient s'appliquer sur l'orifice du manomètre, ne laissant au passage des gaz qu'un trou capillaire. De la sorte, l'équilibre de pression entre le manomètre et la bombe ne s'établit pas brutalement et on évite le dérèglement de l'appareil.

Sur le fond de la bombe, se trouve fixé un arbre creux prolongé à son intérieur jusqu'au centre. Cet arbre sert à la fois d'axe de rotation et d'étui à un thermomètre à mercure gradué en degrés. Il porte, en outre, un engrenage.

La bombe peut être animée d'un mouvement de rotation autour de son axe de révolution, ce dernier étant horizontal. A cet effet, l'appareil est couché sur un bâti métallique portant deux coussinets. Dans cette position, l'engrenage porté par l'arbre creux est en prise sur une vis sans fin à laquelle un petit moteur à air chaud communique un mouvement de rotation suffisamment rapide.

La bombe est chauffée à l'aide de brûleurs à gaz. Une enveloppe de tôle, l'enfermant complètement, régularise la température et réduit les pertes de chaleur.

Marche d'une expérience. — On introduit dans la bombe par l'orifice circulaire, au moyen d'une pipette graduée en $1/20^e$ de cm^3 , un certain volume d'hydrocarbure. Puis, après avoir adapté et fixé le couvercle, on comprime par le robinet-pointeau à l'aide d'une pompe, de l'air jusqu'à la pression désirée. La bombe est alors placée sur son support et le moteur mis en marche. On arrête le mouvement après quelques instants et on lit, d'une part la pression, qui, par suite du brassage ainsi effectué, a monté de quelques dixièmes de kg., d'autre part la température indiquée par le thermomètre. On allume alors les brûleurs à gaz et remet le moteur en marche. Les mesures des pressions et de la

température sont faites à intervalles réguliers et suffisamment vite pour n'avoir à arrêter le moteur que quelques secondes. Le robinet d'arrivée de gaz aux brûleurs étant réglé une fois pour toutes, la vitesse d'échauffement est toujours sensiblement la même.

Nous avons pu nous rendre compte de la parfaite étanchéité de la bombe et du bon fonctionnement des appareils de mesure en réalisant quelques essais-témoin. Pour cela, nous chauffons la bombe, après y avoir introduit seulement de l'air, sous une pression voisine de 5 kg. Les courbes de dilatation que nous avons obtenues ainsi étaient des droites parfaites.

Nous avons retrouvé pour différents hydrocarbures simples, hexane, heptane, octane et pour les essences d'automobile, des courbes d'échauffement présentant la même allure que celles obtenues précédemment par MM. Dumanois et Mondain Monval avec le pentane (V. fig. 1). En particulier, la baisse de pression entre 120 et 160° s'est manifestée régulièrement, de même que la remontée de pression précédant de quelques degrés l'inflammation ⁽¹⁾.

(1) Nous devons faire remarquer cependant que dans le cas des essences de pétrole, le changement d'allure de la courbe des pressions vers 150° ne peut être attribué d'une façon certaine à une réaction chimique. Il est, en effet, absolument certain qu'à cette température, une partie notable du liquide n'est pas encore vaporisée; la loi des gaz parfaits n'est donc pas applicable, puisqu'on a affaire à une phase gazeuse en équilibre avec une phase liquide. Les essences que nous avons utilisées pour nos essais, ne distillent intégralement, sous la pression atmosphérique, que vers 250°. Il est donc évident que, sous une pression d'une dizaine de kg. qui est atteinte dans la bombe immédiatement avant l'inflammation spontanée, il reste encore des carbures liquides. Ce fait ne s'est d'ailleurs pas montré gênant pour l'établissement des courbes de pression d'explosion et d'échauffement de la bombe en fonction de la concentration totale en essence (vapeur et liquide), comme on pourra s'en rendre compte par l'examen des graphiques.

Lorsqu'on a affaire à des carbures légers (pentane, hexane) on peut avoir la certitude qu'au moment où se manifeste la baisse de pression, la phase liquide a entièrement disparu. En effet, la pression indiquée alors par le manomètre est considérablement inférieure à celle qui devrait régner dans la bombe si on était en présence d'une vapeur saturante; cette pression est facile à calculer, puisqu'elle est la somme de la tension de vapeur de l'hydrocarbure à la température considérée et de la tension partielle de l'air donnée par la loi de dilatation des gaz parfaits.

Deux ou trois degrés avant l'inflammation, on voit l'aiguille du manomètre se déplacer très lentement d'abord, puis de plus en plus vite. Finalement, elle est lancée si vivement qu'on ne peut la suivre dans son mouvement, mais elle revient aussitôt à une position où elle se fixe. A ce moment précis, on interrompt l'arrivée de gaz aux brûleurs et on note la température et la pression. Le thermomètre continue à monter pendant quelque temps, puis redescend lentement. La différence entre la température maxima atteinte par la bombe et la température d'inflammation représente l'élévation de température consécutive à l'explosion. Il est bien certain qu'une mesure calorimétrique aussi grossière n'a par elle-même qu'une valeur relative. L'élévation de température constatée en pratique est certainement très différente de celles qu'on observerait effectivement en évitant soigneusement les échanges de chaleur avec l'extérieur et la surchauffe des parois métalliques de l'appareil. Cependant, deux de ces mesures, inexactes par elles-mêmes, seront comparables entre elles. En effet, les échanges de chaleur avec l'ambiant et la surchauffe des parois sont, dans chaque cas, sensiblement les mêmes, étant donné que la température d'inflammation varie très peu d'une expérience à l'autre et que la vitesse d'échauffement est aussi pratiquement constante. De fait, deux essais réalisés dans les mêmes conditions donnent pour cette différence de température la même valeur à $1/2$ degré près. On peut donc admettre que l'élévation de température que nous constatons représente, à une constante près, l'effet thermique de l'explosion.

Nous n'avons pas entrepris la mesure des pressions maxima d'explosion. Celle-ci nécessite l'emploi d'un manomètre gradué jusqu'à 100 kg. qu'on peut, au moyen d'un raccord spécial, mettre en parallèle avec le manomètre à basse pression. Toutefois, il est très difficile de saisir le point atteint par l'aiguille au moment du lancé. L'emploi

d'un appareil enregistreur approprié lèverait cette difficulté ⁽¹⁾. D'ailleurs, il semble assez probable qu'il existe une corrélation étroite entre la pression maxima d'explosion et la pression indiquée par le manomètre immédiatement après l'explosion. Si l'une de ces grandeurs subit à un moment une discontinuité, l'autre doit en éprouver une analogue. C'est, en effet, ce qui résulte des premiers essais réalisés avec le pentane.

Nous nous sommes donc bornés à mesurer, en fonction de la concentration en hydrocarbure :

La température d'inflammation spontanée.

La pression des gaz après explosion.

L'élévation de température de la bombe consécutive à l'explosion.

Exposé des résultats. — Nos essais ont porté d'abord sur l'hexane, l'heptane et l'octane.

Afin de pouvoir établir une comparaison entre chaque série d'expériences, nous partions toujours de la même pression initiale, de 5,5 kg. plus la pression atmosphérique, et, par suite, d'un poids d'air pratiquement constant. Seul, le poids d'hydrocarbure variait d'un essai à l'autre.

Voici les constatations que nous avons faites (65) :

Pour chacun des carbures examinés, les modalités de la combustion varient suivant les mêmes caractéristiques que celles déjà observées avec le pentane :

Température d'inflammation d'autant plus basse que la concentration du mélange en hydrocarbure est plus élevée.

Dépôt de noir de fumée dans des limites de concentration bien déterminées. Pas de dépôt en deçà ni au delà.

(1) Nous avons essayé de réaliser un tel dispositif en munissant l'aiguille du manomètre à haute pression d'un morceau de crin qui, frôlant très légèrement le cadran gradué préalablement enduit de noir de fumée y laissait une empreinte facilement visible. Toutefois, malgré les précautions prises, le frottement du crin, si léger qu'il soit, entravait le libre mouvement de l'aiguille et les indications n'étaient pas constantes.

Discontinuité des courbes de pression d'explosion et d'échauffement de la bombe à la limite supérieure de disparition du noir de fumée.

On est donc en droit de conclure que tous les hydrocarbures saturés se comportent, vis-à-vis de la combustion sous pression, d'une façon tout à fait analogue.

Nous avons fait, en outre, les constatations suivantes :

Les températures d'inflammation spontanée sont d'autant plus basses, toutes choses égales d'ailleurs, que le poids moléculaire du carbure est plus élevé (V. tableau I, fig. 5).

Les limites d'apparition et de disparition des dépôts de carbone, quand on s'élève dans la série des hydrocarbures, se trouve déplacée vers les faibles concentrations, comme en rend compte le tableau de la figure 5.

Hydrocarbure	o/o (en poids) d'hydrocarbure dans le mélange, à la limite inférieure du dépôt de carbone	o/o (en poids) d'hydrocarbure dans le mélange, à la limite supérieure du dépôt de carbone	Température d'inflammation des mélanges carburés
Pentane	17,3 o/o (1,4 cm ³)	42,8 o/o (5 cm ³)	237° 229°
Hexane	13,6 o/o (1 cm ³)	42,5 o/o (4,7 cm ³)	232° 222°
Heptane	8,8 o/o (0,6 cm ³)	41,6 o/o (4,4 cm ³)	230° 219°
Octane	7,1 o/o (0,45 cm ³)	41,3 o/o (4,2 cm ³)	226° 215°

Fig. 5.

Cas des essences d'automobiles. — Nous avons également expérimenté sur plusieurs essences d'automobile et pu con-

stater qu'un produit de constitution aussi hétérogène qu'une essence de pétrole se comporte dans notre bombe de la même manière qu'un hydrocarbure simple.

Les résultats obtenus avec une essence « tourisme » de la marque Socaline et présentant à 15° une densité de 0,72, sont résumés dans le graphique suivant (fig. 6).

Ce graphique montre d'abord qu'au-dessous de 0,35 cm³

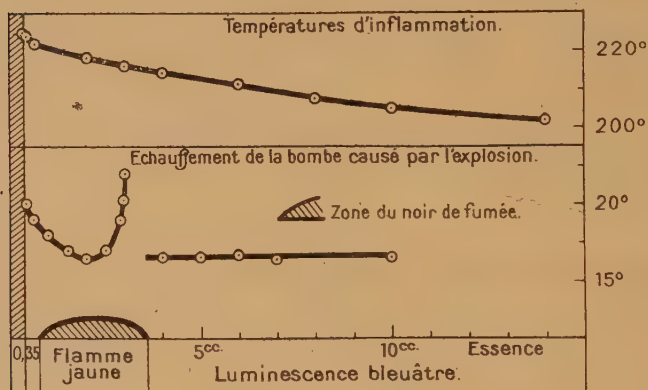


Fig. 6.

d'essence il n'y a pas d'inflammation spontanée. Signalons cependant que la courbe pression-température présente, pour une température voisine de 270°, une faible poussée de pression analogue à celle observée précédemment et dans les mêmes conditions avec les hydrocarbures simples.

De 0,35 cm³ à 0,8 cm³ d'essence, on obtient à des températures légèrement décroissantes, une explosion brutale qui provoque un fort échauffement de la bombe.

De 0,8 cm³ à 3,6 cm³ d'essence, la poussée de pression se manifeste à des températures toujours faiblement décroissantes, les élévations de température et les pressions développées par l'explosion passant par un minimum (pour 2 cm³ environ) et remontant ensuite rapidement.

Après l'ouverture de la bombe, on observe un dépôt de

noir de fumée, ce qui n'est pas surprenant, étant donné le fort excès d'hydrocarbure par rapport à l'air. A partir de $3,6 \text{ cm}^3$ jusqu'à 50 cm^3 et probablement encore au delà, on obtient la poussée de pression à des températures qui baissent toujours régulièrement sans présenter de discontinuités au fur et à mesure qu'augmente la concentration en hydrocarbure. Par contre, les courbes de pression et d'élévation de température accusent une discontinuité remarquable correspondant à la concentration de $3,6 \text{ cm}^3$. Enfin, on n'observe plus aucun dépôt de noir de fumée.

La similitude des phénomènes observés avec l'essence d'une part, avec les hydrocarbures simples (pentane, hexane, etc...) d'autre part, est donc parfaite. Nous aurons l'occasion de signaler plus loin que des substances d'une constitution chimique très différente de celle des hydrocarbures (alcool éthylique, éther éthylique) se comportent néanmoins encore de la même façon.

Dans tous les cas, pour une composition bien définie du mélange détonant, les modalités de la combustion, pression d'explosion, élévation de température de la bombe, dépôts de noir de fumée, accusent une discontinuité remarquable.

ÉTUDE DES DISCONTINUITÉS OBTENUES DANS LES COURBES PRÉCÉDENTES

Il semblait hors de doute que ces discontinuités d'ordre physique ne fussent le résultat d'une profonde modification chimique de la combustion.

S'il en était ainsi, la composition des produits gazeux résultant de l'inflammation devait nous fournir de précieuses indications. C'est ce qui nous a déterminé à entreprendre l'analyse de ces produits gazeux en fonction de la concentration du mélange en hydrocarbure.

ANALYSE DES RÉSIDUS GAZEUX (66)

Nous prélevions, après refroidissement de la bombe, environ 100 cm³ de gaz dans une burette de Bunte, puis nous faisons agir les réactifs absorbants dans l'ordre suivant :

Potasse caustique à 10 o/o pour l'absorption du gaz carbonique.

Eau de brome pour l'absorption des carb. éthyléniques.

Pyrogallate de sodium pour l'absorption de l'oxygène.

Chlorure cuivreux ammoniacal pour l'absorption de l'oxyde de carbone.

On mesurait, après chaque traitement, la diminution de volume qui en résultait. Finalement, il restait toujours un résidu gazeux qui contenait surtout de l'azote, mais également des gaz combustibles, hydrogène et méthane. Ces deux gaz ont été déterminés dans quelques cas seulement. Il nous suffisait, pour cela, de mélanger au résidu non absorbable par les réactifs, un certain volume d'oxygène, puis de le faire circuler dans un tube capillaire en platine chauffé au rouge. Après refroidissement, nous mesurons la contraction, puis nous absorbons le gaz carbonique par la potasse ; la nouvelle diminution de volume permettait de déterminer par un calcul simple le méthane et l'hydrogène. Nous n'avons jamais observé que des traces insignifiantes d'acétylène.

Nos résultats analytiques exprimés en volumes sont résumés dans le graphique de la fig. 7.

On remarque immédiatement que la disparition du dépôt de noir de fumée correspond à l'apparition de carbures éthyléniques dans les gaz de combustion et à un changement d'allure de la courbe du gaz carbonique dont la concentration devient constante. Il en résulte que l'excès d'hydrocarbure, qui échappe à l'oxydation complète, au lieu de se détruire jusqu'aux termes ultimes : carbone et hydro-

gène, subit seulement une dégradation partielle en donnant naissance à des hydrocarbures saturés et non saturés de faibles poids moléculaires, parmi lesquels dominent les carbures éthyléniques.

Nous pouvons conclure que les discontinuités des phénomènes physiques précédemment observés sont dues à des discontinuités des réactions chimiques intervenant dans la combustion.

C'est alors que nous avons eu l'idée d'examiner l'aspect de la flamme qui accompagne l'explosion.

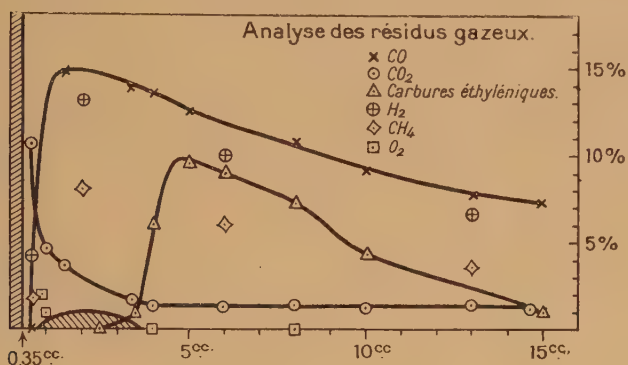


Fig. 7.

Il nous a suffi pour cela de munir la bombe d'un regard capable de résister à la poussée de pression. A cet effet, nous avons remplacé l'arbre creux, servant d'étui au thermomètre, par un tube en laiton pouvant en même temps jouer le rôle d'axe de rotation et muni d'un regard en verre épais, convenablement serré entre des joints de fibre, de façon à réaliser l'étanchéité indispensable à la bonne marche des expériences.

Lorsque le mélange gazeux était sur le point de s'enflammer, on appliquait l'œil sur le viseur ainsi constitué.

Voici les intéressantes constatations que nous avons faites :

Pour des concentrations en hydrocarbure voisines de

celles qui correspondent à la combustion complète ($0,4 \text{ cm}^3$), on observe une flamme bleue violacée. Si l'on se place dans la zone du dépôt de carbone, la flamme est jaune clair très lumineuse. Mais pour des concentrations supérieures à $3,6 \text{ cm}^3$, c'est-à-dire supérieures à celles qui donnent un dépôt de noir de fumée, la poussée de pression se produit sans phénomène lumineux ⁽¹⁾. On a affaire, en quelque sorte, à une explosion *sans flamme*.

Il faut évidemment en conclure qu'il n'y a plus d'inflammation véritable, mais seulement une réaction exothermique correspondant à une oxydation moins énergique du carbure. La quantité de chaleur dégagée ne suffit alors, ni à porter les gaz à l'incandescence, ni même à pousser le « craking » de l'hydrocarbure jusqu'au carbone. Nous avons, du même coup, l'explication des discontinuités des courbes de pression et d'élévation de température, et celle de la disparition du noir de fumée.

Nous avons déjà signalé que la courbe de pression des mélanges carburés pauvres et ne donnant pas d'inflammation spontanée accuse néanmoins une poussée de pression, faible à cause du peu d'hydrocarbure mis en jeu, mais qui correspond également à un dégagement de chaleur sans manifestation de lumière. On peut donc affirmer que, pour toutes les teneurs en hydrocarbure, on observe, à une température bien déterminée, une poussée de pression qui correspond, soit à une inflammation d'allure explosive (quand on se place dans certaines limites de concentration) soit à un phénomène exothermique sans flamme (quand on se place hors de ces limites, au-dessus ou au-dessous). Comme, d'autre part, les températures d'apparition de cette poussée de pression ne présentent aucune discontinuité, mais varient au contraire suivant une courbe presque linéaire en fonction

⁽¹⁾ En réalité dans l'obscurité complète, on perçoit une lueur bleuâtre extrêmement faible, comparable à celle observée par Perkin dans l'oxydation lente de l'éther (*Journal of the Chemical Society*, t. XLI, p. 363, 1882).

de la concentration (fig. 6), nous sommes amenés à conclure que c'est la réaction exothermique sans flamme qui amorce, dans un certain intervalle de concentration, l'inflammation spontanée du mélange.

Il résulte de ces expériences les faits importants suivants : Tout mélange gazeux d'air et d'hydrocarbures paraffiniques (nous verrons d'ailleurs dans la deuxième partie de ce travail que beaucoup de substances organiques se comportent de même) chauffé en vase clos est, à une certaine température relativement basse, le siège d'une réaction spontanée exothermique et sans flamme se traduisant par une poussée de pression et de température dont l'importance dépend des conditions de concentration et de pression. Dans un certain intervalle de concentration, variable avec chaque hydrocarbure, cette réaction exothermique provoque l'inflammation du mélange gazeux.

REMARQUES SUR LES LIMITES DE CONCENTRATION CORRESPONDANT A L'INFLAMMATION SPONTANÉE

Il est intéressant de constater, d'ailleurs, que les limites d'inflammabilité spontanée des mélanges air-hydrocarbures, dans les conditions réalisées par la bombe sont relativement très étendues et paraissent plus larges que celles constatées lors d'une mise à feu artificielle.

Nous ferons remarquer tout d'abord que les limites d'inflammabilité déterminées par ce dernier procédé dépendent d'un grand nombre de facteurs. Elles sont influencées, en particulier, par la nature de l'agent inflammateur (étincelle électrique, spirale de platine chauffée au rouge, etc...), par la forme et les dimensions du récipient, la température initiale du mélange détonant. Mais un facteur qui peut également jouer un rôle très important est la pression du mélange gazeux. L'influence de la pression a été récemment

étudiée par E. Berl et H. Bausch (55), puis par E. Berl et E. Hartmann (56).

D'après ces auteurs, dans le cas d'un mélange pentane-air, par exemple, sous la pression de 400 mm. de mercure les limites d'inflammabilité seraient approximativement comprises entre 3,5 et 4,5 o/o de pentane en volume. Sous la pression de 760 mm., elles seraient de 2 à 6,8 o/o. Enfin, sous la pression de 10 à 15 kg. (qui est atteinte dans notre bombe au moment de l'inflammation spontanée) elles passeraient aux valeurs de 1 à 15 o/o. Ces résultats étant valables à la température ordinaire.

Par ailleurs, si nous traduisons en volumes de vapeur les concentrations de pentane, dans notre bombe, figurant au graphique (3), nous arrivons pour la limite inférieure d'inflammabilité à une concentration de 4 o/o et pour la limite supérieure à 28 o/o. Il s'ensuit que si la limite supérieure d'inflammabilité spontanée est beaucoup plus élevée que celle qui, dans les mêmes conditions de concentration, serait obtenue par un allumage artificiel, la limite inférieure s'est déplacée également, dans le même sens, mais d'une quantité moins considérable. Nous aurons l'occasion de revenir dans la suite sur ce phénomène intéressant qui s'est montré tout à fait général au cours de nos recherches et d'en donner une explication.

CHAPITRE III

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES PHÉNOMÈNES QUI PRÉCÈDENT L'INFLAMMATION DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES

Dans le chapitre précédent, nous avons observé que si l'on chauffe à volume constant un mélange gazeux d'air et d'hydrocarbure paraffinique sous pression, ce mélange, au lieu de suivre la loi de dilatation des gaz parfaits, manifeste une subite et sensible baisse de pression à 120°-160°. Cette baisse de pression ne peut guère s'interpréter que par une condensation chimique, et il nous apparaissait comme très probable que le produit de condensation ainsi formé joue un rôle important dans le phénomène exothermique que nous avons décrit.

* Eu égard à cette considération, une hypothèse déjà formulée nous apparaissait comme assez séduisante et se résu-
mait ainsi :

L'air entrerait en réaction avec l'hydrocarbure à une température voisine de 150°, en donnant naissance à des combinaisons oxygénées relativement instables. Celles-ci seraient susceptibles de se décomposer exothermiquement, à une température plus élevée (voisine de 200°), en provoquant une inflammation explosive du mélange détonant ou une simple poussée de pression, suivant que la concentration du mélange gazeux est située dans les limites d'inflammabilité (très différentes de celles données par différents auteurs à la température ordinaire) ou hors de ces limites.

Quoi qu'il en soit d'ailleurs de cette hypothèse, il nous a paru indispensable de faire une étude minutieuse de cette

anomalie de dilatation. Dans le présent chapitre, nous exposons cette étude détaillée, effectuée à deux pressions différentes, ce qui nous permettait en outre de connaître l'influence de la pression sur les phénomènes précédemment décrits, en particulier sur la baisse de pression. Nous avons pu également nous rendre compte de l'influence de la rapidité de chauffe.

Dans nos premiers essais, nous utilisions pour la mesure des pressions un manomètre métallique d'un type courant qui ne permettait pas des mesures d'une exactitude rigoureuse. Nous l'avons donc remplacé, dans les expériences qui vont être décrites, par un manomètre à mercure d'une grande précision. D'autre part, afin d'éviter toute surchauffe des parois de la bombe, nous chauffions le mélange gazeux très lentement au moyen d'un bain d'huile qui donnait en outre l'avantage d'une répartition plus homogène de la chaleur sur les parois de l'appareil.

L'emploi d'un manomètre à mercure ne nous permettait toutefois plus d'opérer sous des pressions aussi élevées que celles réalisées dans notre bombe métallique. Force nous était, pour réduire le tube manométrique à une longueur pratique, de partir d'une pression initiale voisine de la pression atmosphérique.

Dispositif expérimental. — L'appareil utilisé se compose d'une ampoule en verre « Pyrex » B de 230 cm³ de capacité à laquelle nous avons soudé un tube C deux fois coudé à angle droit (fig. 8). L'extrémité A de ce tube peut être raccordée, à l'aide d'un joint en caoutchouc, au manomètre à air libre représenté sur la figure d'ensemble. La boule de niveau N permet de maintenir le mercure en face d'un trait de repère I tracé à la lime sur le tube C, et par conséquent d'échauffer le mélange gazeux, contenu dans l'ampoule, à volume constant. Le chauffage se fait à l'aide du bain d'huile H muni d'un agitateur mécanique et d'un

thermomètre gradué en demi-degrés. Afin d'éviter la condensation partielle de l'hydrocarbure dans la partie du tube

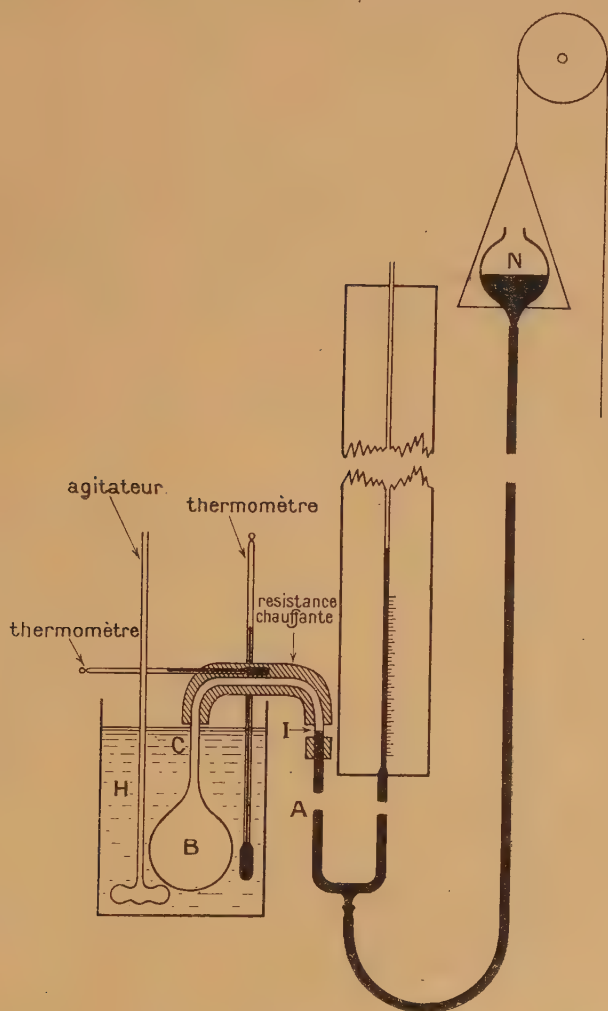


Fig. 8.

C située hors du bain d'huile, celle-ci est chauffée par une résistance électrique à une température que l'on maintient,

à chaque instant, aussi voisine que possible de celle du bain de chauffage, par la manœuvre d'une résistance variable intercalée dans le circuit du fil résistant. Un thermomètre, noyé dans la masse calorifuge, indique avec une précision suffisante la température à l'intérieur du tube.

Marche d'une expérience. — L'ampoule étant isolée du manomètre, on y introduit une quantité connue d'hydrocarbure. Ce dernier est pesé dans un petit tube en verre mince, scellé à la flamme, et qu'on glisse alors dans l'ampoule. Puis, après avoir branché le manomètre, on brise le petit tube contre les parois de l'ampoule en lui imprimant quelques violentes secousses.

La capacité de l'ampoule étant connue, la composition du mélange air-hydrocarbure se trouve parfaitement déterminée.

Lorsque l'équilibre de température entre l'ampoule et l'air extérieur est bien établi, on fait une première lecture de la pression, en notant également la température de l'ambiant. Puis on chauffe lentement le bain d'huile en maintenant une bonne agitation. La vitesse de chauffe se règle aisément par le jeu du robinet d'arrivée de gaz au brûleur. En moyenne, nous arrivions à la température de 200° au bout de 2 h. 1/2-3 h. De cette façon, nous pouvions avoir la certitude que la température du mélange gazeux contenu dans l'ampoule était bien celle du bain d'huile.

Il faut avoir soin de ramener continuellement le mercure à la hauteur du repère marqué sur le tube C et de régler la résistance électrique de façon que les deux thermomètres marquent la même température. Les mesures de pression et de température sont faites à intervalles réguliers.

Nous avons fait un certain nombre d'essais avec l'hexane et l'octane en opérant soit dans l'air, soit dans l'oxygène.

Nous partions, dans chaque cas, de la même quantité d'hydrocarbure et forcément du même volume d'air. La

composition du mélange était choisie de telle façon qu'on se trouve au-dessus de la limite supérieure du dépôt de noir de fumée, c'est-à-dire dans une zone où il n'y a pas d'inflammation véritable.

Résultats expérimentaux. — Les courbes d'échauffement que nous avons obtenues présentent toutes les mêmes caractéristiques. Elles débutent par une montée rapide de la pression due à la vaporisation de l'hydrocarbure. Quand le liquide est entièrement vaporisé, la pression monte plus lentement et les points expérimentaux s'alignent sur une droite qui se confond sensiblement, comme le calcul permet de s'en rendre compte, avec la courbe de dilatation des gaz parfaits. Enfin, une remontée de la pression vers la température de 225° annonce le phénomène exothermique. Ce dernier se manifeste d'une façon considérablement moins brutale que dans la bombe métallique. La poussée de pression s'échelonne sur 6 à 8 degrés de température et on n'a aucune difficulté à maintenir le mercure en face du repère. Cette différence est due, sans doute, à la faible pression qui règne dans l'ampoule au moment de l'apparition du phénomène.

Cependant, dans aucun cas, nous n'avons observé d'anomalie de dilatation entre 120 - 160° . Malgré la précision des mesures que permettait notre dispositif, la baisse de pression qui s'était manifestée régulièrement dans les premiers essais réalisés avec la bombe d'acier, n'était pas visible sur nos courbes.

Le graphique de la figure 9 reproduit à titre d'exemple un essai réalisé avec $0,3680$ g. d'hexane ⁽¹⁾.

On remarque en particulier la montée de pression, vers 225° , relativement faible et lente, et l'absence de toute

(¹) Le volume d'air étant de 230 cm³, la concentration d'hexane ainsi réalisée, représenterait, dans la bombe métallique, un volume de 5 cm³ 6, c'est-à-dire une concentration largement plus élevée que celle correspondant à la limite supérieure des dépôts de carbone.

inflexion de la courbe entre 70° et 220° . Nous avons cependant constaté, à plusieurs reprises, qu'en échauffant le mélange gazeux, dans les mêmes conditions que précédemment, mais sans aller jusqu'à la température de la montée de pression, après refroidissement complet, la pression à

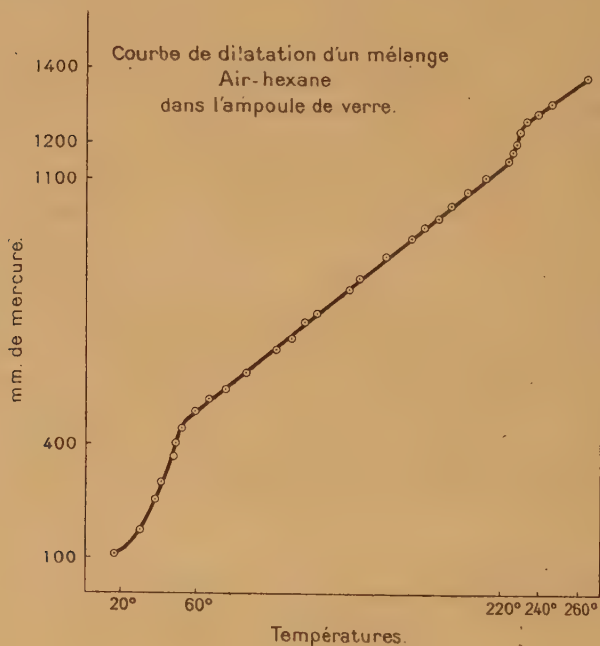


Fig. 9.

l'intérieur de l'ampoule était légèrement supérieure (de 15 à 20 mm.) à celle qui était lue au départ à la même température. Après ouverture de l'ampoule, nous constatons par introduction d'une petite quantité d'eau de baryte et de réactif de Schiff, qu'il s'était formé du gaz carbonique et des aldéhydes.

Il y a donc eu une réaction chimique entre l'air et l'hydrocarbure. Toutefois, cette réaction n'affecte vraisem-

blement qu'une quantité minime du mélange gazeux. On s'explique donc sans trop de difficulté que, entre deux mesures relativement rapprochées, la variation de pression due à cette réaction, soit insignifiante vis-à-vis de celle qui résulte de la variation de température. On pourrait concevoir d'ailleurs qu'il s'agisse d'une réaction sans changement du nombre de molécules, et, par suite, sans variation de pression.

Si cependant, nous admettons, comme cela semblait démontré précédemment, qu'il s'agit d'une condensation entre l'oxygène et le carbure avec diminution du nombre de molécules, il semblait très probable que la baisse de pression soit favorisée par une pression élevée.

Ces considérations nous ont engagé à opérer dans l'oxygène pur et non dans l'air. La pression totale n'était pas modifiée et nous pouvions faire usage du même manomètre, mais la pression partielle de l'oxygène se trouvait de la sorte considérablement augmentée.

Notre essai a porté sur le même poids d'hexane (0,3680 g.). Nous n'avons pas dépassé la température de 200° pour éviter une inflammation dangereuse. La courbe obtenue se confond approximativement avec les précédentes. La baisse de pression ne s'est pas manifestée.

Les résultats que nous venons d'exposer sont à comparer avec ceux obtenus par M. John Stanley Lewis (57).

Cet auteur, en utilisant un dispositif semblable à celui que nous venons de décrire, a pu faire des constatations identiques dans des conditions de pression analogues. Les courbes de pression-température qu'il a obtenues sont absolument comparables avec les nôtres. En particulier, à une température bien déterminée, qu'il nomme « température critique d'inflexion » ou C. I. T. il a constaté un accroissement rapide de la pression suivi d'une portion de courbe rectiligne jusqu'à des températures élevées. Ces températures critiques d'inflexion sont tout à fait en accord

avec celles que nous avons observées ; elles sont d'autant plus basses que le poids moléculaire du carbure est plus élevé, et pour un même hydrocarbure, elles s'abaissent quand on augmente sa concentration dans le mélange. Mais, entre le moment où l'hydrocarbure est entièrement vaporisé et la C. I. T., les courbes déterminées par cet auteur, qu'il opère dans l'air ou dans l'oxygène, ne s'écartent pas de la droite représentative de la loi des gaz parfaits. M. Lewis n'en constatait pas moins qu'un mélange chauffé légèrement en dessous de sa température critique d'inflexion, puis refroidi, manifeste un certain pouvoir réducteur vis-à-vis du permanganate de potassium, d'où sa conclusion qu'une action chimique devait avoir lieu en dessous du C. I. T., bien qu'aucune variation sensible de la pression ne puisse en témoigner.

Plus récemment, MM. Brunner et Rideal (58), ont utilisé un appareil similaire pour établir un parallèle entre l'oxydation de l'hexane normal et l'autoxydation de la benzaldéhyde.

Ils ont montré que la réaction chimique qui apparaît à la température critique d'inflexion ou température de combustion initiale, nécessite avant de se déclarer une période d'induction. Pour déterminer celle-ci, ils chauffent rapidement le mélange hexane-oxygène à une température définie, voisine de la température d'inflexion critique et le maintiennent à cette température jusqu'à la poussée de pression. Ils notent le temps qui s'écoule entre le moment où la température du bain de chauffage s'est fixée et le moment de la brusque augmentation de pression.

La portion de courbe qu'ils obtiennent dans cet intervalle de temps est particulièrement intéressante, car elle indique une chute faible, mais sensible de la pression (environ 15 mm. de mercure). L'analyse a montré aux auteurs qu'il se forme en même temps une substance capable d'oxyder l'iodure de potassium acidulé qu'ils assimilent à un

peroxyde de la forme ($C^6H^{14}O^2$). Il y a formation également de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, de sorte que près de 30 o/o de l'oxygène primitif disparaît pendant cette période d'induction. La baisse de pression résultant d'une diminution de l'oxygène gazeux est partiellement compensée par l'apparition du CO^2 et du CO . Nous ferons remarquer cependant que ces auteurs ne signalent pas la formation d'aldéhydes, peu avant la température d'inflexion critique, telle que nous l'avons constatée non seulement dans l'ampoule de verre, mais également dans la bombe d'acier d'une façon particulièrement nette. Quant à l'existence d'une baisse de pression, due indubitablement à une condensation chimique, nos résultats sont en parfait accord avec les leurs.

Nous tenions cependant à préciser davantage et autant que possible à chiffrer la valeur de cette chute de pression. Or, l'appareil que nous venons de décrire, bien que permettant des mesures très précises, ne donnait pas la possibilité de travailler à des pressions élevées, certainement favorables à une réaction de condensation.

Nous avons donc repris de nouveaux essais avec la bombe métallique, en perfectionnant la technique adoptée au début de notre travail.

Nouvelles expériences à la bombe. — Tout d'abord, le robuste manomètre métallique qui nous avait servi aux premières déterminations, fut remplacé par un appareil du même genre, mais gradué jusqu'à 20 kg. seulement et dont l'échelle très étendue permettait d'apprécier facilement le $1/20^e$ de kg.

La bombe était d'ailleurs équipée avec deux de ces manomètres dont les indications se sont toujours correspondues très fidèlement.

Il nous fallait, d'autre part, éviter la surchauffe des parois de la bombe, de façon que les mesures de pression ne soient pas décalées par rapport aux indications du thermomètre.

A cet effet, la bombe était chauffée dans un bain d'huile convenablement brassé par un agitateur mécanique. L'échauffement pouvait être réglé à une vitesse assez faible pour qu'à chaque instant la température de la masse gazeuse soit sensiblement celle du bain d'huile. Nous mettions environ 3 heures pour arriver à la poussée de pression, au lieu de 40 minutes dans nos essais antérieurs. Étant donné ce temps d'échauffement très long, il nous fallait être absolument certains de l'étanchéité de l'appareil. Quelques essais préliminaires effectués seulement avec de l'air nous

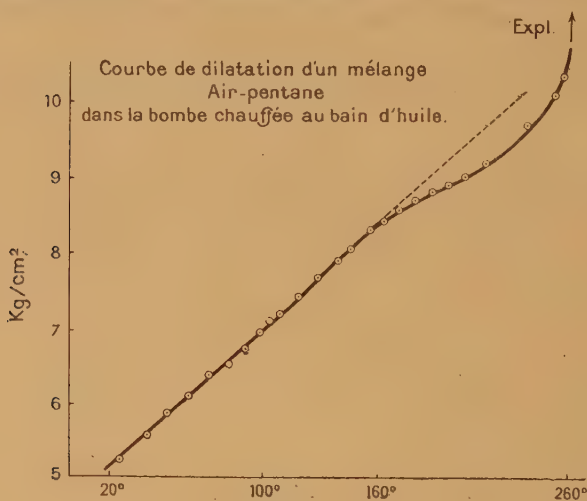


Fig. 10.

ont permis de constater que cette condition était parfaitement réalisée:

Mises à part ces quelques modifications, les essais étaient conduits de la même façon que précédemment.

Nous opérons généralement sur le pentane qui, à cause de sa grande volatilité, se trouvait vaporisé dès les basses températures et se prêtait, par suite, tout à fait bien à l'étude des anomalies de dilatation d'un mélange gazeux homogène.

La pression initiale adoptée était de 5 kg. et le volume de pentane de 2 cm³.

Nous avons réalisé une dizaine d'essais qui tous ont abouti à des courbes pression-température présentant les mêmes caractères. Le graphique de la fig. 10 reproduit une de ces courbes relatives à un volume de pentane de 2 cm³ et à une pression initiale de 5 kg.

Pour interpréter un tel graphique, il faut remarquer qu'avant même d'introduire la bombe dans son bain d'huile, la plus grande partie du pentane, sinon sa totalité, est déjà vaporisée. On constate en effet que, dès le début du chauffage, la pression totale mesurée est très inférieure à celle que l'on observerait si l'on avait affaire à une vapeur saturante. Nous avons, d'autre part, pu constater directement ce fait à la pression atmosphérique. En mettant dans un flacon de verre de 0 l. 700 de capacité 2 cm³ de pentane, en bouchant hermétiquement, puis en agitant, on constate que le liquide s'est complètement vaporisé au bout de quelques instants.

Ce fait étant bien établi, nous pouvons considérer que nous avons affaire dès le commencement de l'opération à un mélange gazeux homogène. Ce dernier devait suivre une loi de dilatation linéaire, dans la mesure où l'on peut considérer la vapeur de pentane, si près de son point de liquéfaction, comme assimilable à un gaz parfait.

Quoi qu'il en soit, nous constatons dans la première partie de nos courbes, de 10 à 100 degrés environ, quelques irrégularités de dilatation. Ces dernières sont, pensons-nous, dues principalement à une erreur dans l'appréciation des températures. Au début du chauffage, en effet, l'huile est une masse très visqueuse, difficile à agiter et, par suite, irrégulièrement chauffée. Il n'est donc pas étonnant que les indications du thermomètre ne correspondent pas bien à la température de la masse gazeuse. A partir de 100°, les points s'alignent sur une courbe à peu près linéaire. A

ce moment, l'huile étant fluide et la vitesse d'échauffement toujours très lente, nous pouvons être certains qu'il n'y a pas d'écart important entre la température de l'huile et celle du mélange gazeux. Cependant, vers 150° environ, la courbe s'infléchit, faiblement d'abord, puis de plus en plus nettement, indiquant une baisse sensible de pression. A 220° , la pression lue au manomètre est de plus d'un demi-kg. inférieure à celle qu'on devrait observer si les gaz avaient suivi la loi de dilatation initiale.

A partir de 220° cependant, cette baisse de pression s'annule et la courbe remonte très sensiblement. Puis, l'accroissement de pression devient de plus en plus rapide jusqu'au moment où le brutal lancer de l'aiguille du manomètre indique le déclenchement du phénomène exothermique, à la température de 265° environ.

REMARQUES GÉNÉRALES SUR NOS COURBES D'ÉCHAUFFEMENT

Cette baisse de pression s'est manifestée aussi nettement dans tous nos essais, et à la même température. Elle ne peut être due à une erreur systématique, provenant par exemple d'un étalonnage défectueux du manomètre. Dans nombre de cas, en effet, nous utilisons deux manomètres branchés en parallèle et leurs indications se correspondaient parfaitement. D'ailleurs, nous avons pu éliminer cette cause d'erreur éventuelle par un essai effectué, sous une pression initiale de 9 kg., avec un manomètre d'un type différent. La baisse de pression s'est manifestée à la même température et à une pression voisine de 15,5 kg.

L'existence d'une chute de pression n'est donc pas douteuse.

Il est un peu surprenant, *a priori*, que la poussée de pression, dans les expériences où la bombe est chauffée au bain d'huile, se produise à une température aussi élevée.

Dans le cas du chauffage direct sur brûleur à gaz, on obtenait l'inflammation à 230° environ (pour la même concentration en pentane), tandis qu'avec le chauffage au bain d'huile, elle n'a lieu qu'à 265° . Cet écart s'explique aisément si l'on considère qu'un chauffage à feu nu, occasionne inévitablement une surchauffe des parois de la bombe, de sorte que les indications du thermomètre, situé au centre de la bombe dans une gaine métallique, sont en retard sur les mesures de pression. Ce phénomène ne peut se produire avec un bain d'huile dont la température monte très lentement et où le thermomètre est plongé dans l'huile. Nous avons pu constater d'ailleurs qu'en chauffant la bombe très progressivement sur une petite rampe à gaz, la concentration en pentane étant la même que dans le cas du chauffage à l'huile, l'inflammation se produit au bout d'une heure et demie à 255° , ce qui confirme cette explication. C'est, sans doute, pour la même raison que nous observons la chute de pression vers 150° , au lieu de la rencontrer à 120° - 160° .

INTERPRÉTATION CHIMIQUE DE CES RÉSULTATS

Il était impossible de donner une explication physique raisonnable de cette diminution brusque de pression observée au cours de l'échauffement des mélanges air-hydrocarbure. La différence de propriétés physiques de la vapeur de pentane et d'un gaz tel que l'air justifierait une courbe de dilatation dont la pente s'écarte légèrement de celle des gaz parfaits, mais non un brusque changement de pente qui apparaît toujours à la même température, quelle que soit la valeur de la pression initiale. D'autre part, l'étanchéité de l'appareil s'étant montrée parfaite dans plusieurs essais à blanc, une fuite accidentelle ne pouvait être mise en cause ; il faudrait d'ailleurs admettre que cette fuite s'établît

toujours à la même température, ce qui est invraisemblable.

En réalité, nos résultats ne pouvaient guère s'interpréter qu'en admettant l'existence d'une condensation entre l'oxygène de l'air et l'hydrocarbure. Tout se passe comme si, au voisinage de 150° , un composé oxygéné se forme lentement d'abord, puis de plus en plus vite avec l'accroissement de température. Au voisinage de $200-220^{\circ}$, une autre réaction chimique se déclencherait, correspondant cette fois à une augmentation du nombre de molécules, donnant naissance à des aldéhydes, du gaz carbonique et de l'eau. Ces deux réactions auraient ainsi une action antagoniste sur les variations de pression ; mais la seconde, de nature exothermique, prendrait un caractère d'emballement si violent que la quantité de chaleur brusquement libérée provoquerait une montée de pression rapide et finalement l'inflammation, si la concentration en hydrocarbure satisfait aux conditions d'inflammabilité.

Il vient naturellement à l'idée que cette seconde réaction, nettement exothermique, pourrait être considérée comme une réaction de destruction des combinaisons oxygénées de condensation. Aussi, sommes-nous là en présence d'un appui expérimental sérieux à la théorie des peroxydes, dont nous avons déjà parlé à plusieurs reprises.

Les aldéhydes, le gaz carbonique et l'eau qui se forment en abondance au moment où apparaît la réaction exothermique résulteraient ainsi, non d'une oxydation directe de l'hydrocarbure, comme on était en droit de le supposer tout d'abord, mais d'une décomposition de plus en plus rapide des combinaisons oxygénées.

Prenant cette hypothèse en considération, nous pouvons prévoir, d'après nos courbes, les conditions de température les plus favorables à la formation et, par suite, à la recherche analytique des produits de condensation chimique.

Il est évident que leur formation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, mais aussi leur décom-

position s'accélère dans le même sens. En somme, ces combinaisons prennent naissance (dans les conditions réalisées par la bombe) à une température extrêmement voisine de celle où elles commencent à se détruire avec une vitesse appréciable. Il s'ensuit qu'on doit en trouver la plus forte proportion quelques degrés seulement avant le moment où une remontée sensible de la pression indique leur décomposition massive.

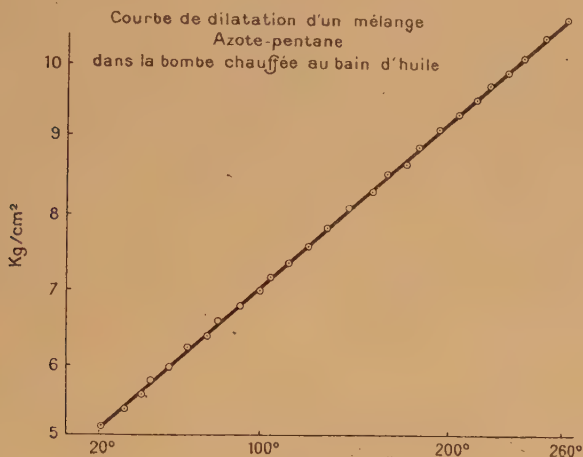


Fig. II.

Il existait un moyen simple de contrôler que la baisse de pression de nos courbes d'échauffement était bien due à une condensation de l'oxygène avec l'hydrocarbure. Conformément à cette hypothèse, en effet, un mélange sous pression d'azote et de vapeurs de pentane ne devait présenter aucune anomalie de dilatation. C'est ce qu'en fait nous avons vérifié.

Le graphique de la figure II représente la courbe d'échauffement d'un mélange constitué par 2 cm³ de pentane et une pression d'azote initiale de 5 kg.

On constate immédiatement qu'à partir de 80°, tempé-

rature en dessous de laquelle les mesures sont incertaines, à cause de la grande viscosité de l'huile, les points expérimentaux s'alignent sur une droite parfaite, aux erreurs de lecture près.

Cet essai confirme donc d'une façon très évidente l'existence d'une oxydation de l'hydrocarbure avant l'inflammation spontanée ou la poussée de pression.

Ainsi l'étude purement physique des anomalies de dilatation des mélanges air-hydrocarbure nous permet, non seulement de prévoir l'existence d'une oxydation donnant naissance à des combinaisons oxygénées qui peuvent jouer un rôle essentiel dans l'inflammation spontanée du mélange détonant, mais encore de fixer d'une façon assez précise les conditions physiques de leur formation.

CHAPITRE IV

FORMATION DE NAPHTALÈNE DANS LA COMBUSTION INCOMPLÈTE DU PENTANE DE L'AIR

Nos expériences sur l'oxydation du pentane dans la bombe métallique nous ont amené à faire une curieuse constatation. En effet, quand le mélange détonant est très riche en hydrocarbure (notamment dans la zone du noir de fumée), il se forme du naphthalène. L'odeur de cet hydrocarbure aromatique se manifeste nettement au moment où la bombe est ouverte, après un essai poursuivi jusqu'à l'inflammation.

Dans nos expériences où la bombe était chauffée à l'huile, la grande masse du bain de chauffage ne permettait qu'un refroidissement très lent de l'appareil, après inflammation, ce qui favorisait la cristallisation du naphthalène sous forme de jolis cristaux blancs, facilement visibles à l'ouverture de la bombe, à la surface du noir de fumée.

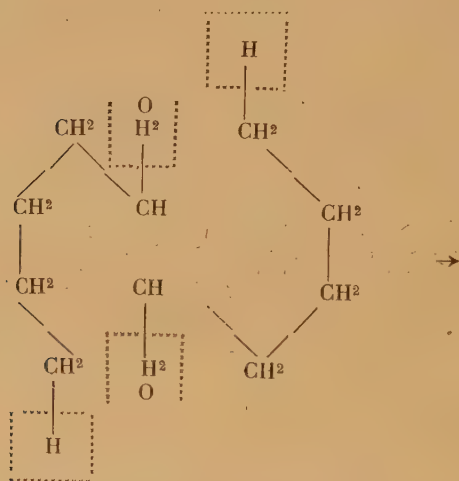
Une partie de ces cristaux a été recueillie par sublimation et il nous a été facile de vérifier que leur point de fusion au bloc Maquenne est en parfait accord avec celui du naphthalène.

C'est lorsque la concentration du pentane est prise dans la zone du noir de fumée qu'on obtient la plus grande quantité de naphthalène. Il s'en forme également pour des concentrations plus faibles, mais seulement à l'état de traces ; par contre, l'odeur caractéristique est absente pour les concentrations en pentane prises au-dessus de la limite supérieure du dépôt de carbone, c'est-à-dire celles qui cor-

respondent à une poussée de pression sans inflammation. Il est tout à fait probable que dans ce dernier cas, l'élévation de température est insuffisante.

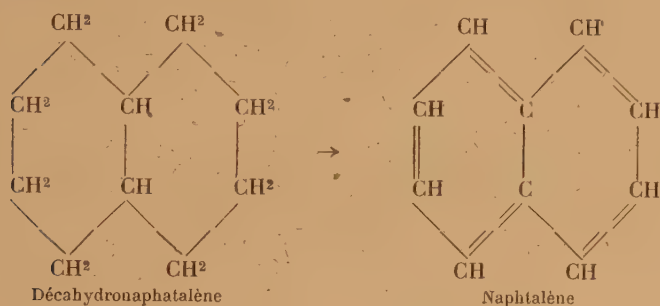
La formation de naphthalène ne s'est jamais présentée avec d'autres hydrocarbures, tels que l'hexane, l'heptane, l'octane. On ne peut donc l'attribuer ni à une polymérisation de l'acétylène (qui ne se forme d'ailleurs qu'à l'état de traces dans ces combustions incomplètes), ni à une réaction pyrogénée de l'éthylène ou du méthane ⁽¹⁾, car dans cette hypothèse, elle aurait lieu avec un hydrocarbure quelconque. En réalité, il s'agit d'une réaction spécifique du pentane.

On se représente aisément le mécanisme de cette transformation par le schéma suivant :



⁽¹⁾ Berthelot a, pour la première fois, montré qu'on pouvait obtenir du naphthalène à partir de l'acétylène, de l'éthylène et du méthane : BERTHELOT, A. 123; 1862, 211. A. suppl. 6; 1868, 251, *Bulletin* (2), 7; 1867, 308.

donnant naissance à :



Deux molécules de pentane se soudent par leurs groupes méthyle, en abandonnant 6 atomes d'hydrogène qui brûlent avec formation de 3 molécules d'eau. Il en résulte une molécule de décahydronaphtalène. Or, on connaît la tendance de ce dernier à perdre d'abord 6 atomes d'hydrogène pour donner lieu au tétrahydronaphtalène, qui, lui-même, au-dessous de 500°, se transforme rapidement en naphthalène.

Nous trouvons, en effet, dans les gaz résiduels de la bombe, une importante proportion d'hydrogène ; voir (fig. 7).

Il nous apparaît comme hors de doute que c'est le dégagement considérable de chaleur accompagnant la combustion incomplète d'une partie du pentane qui provoque cette intéressante transformation du pentane en excès.

Cette curieuse synthèse qui, à notre connaissance, n'a jamais été signalée, est un nouvel exemple du passage simple de la série aliphatique à la série cyclique.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

OXYDATION DES HYDROCARBURES PAR L'AIR SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE. EMPLOI D'UN APPAREIL CONTINU

Notre bombe se prêtait mal à une recherche analytique de produits intermédiaires d'oxydation.

En premier lieu, nous n'y pouvions faire entrer qu'une faible quantité d'air et d'hydrocarbure. D'autre part, il n'était pas facile de recueillir les produits liquides après refroidissement de l'appareil, et ce refroidissement étant très lent pouvait favoriser la destruction partielle ou totale de combinaisons peu stables. Enfin, il était utile de pouvoir modifier, rapidement et au cours d'un essai, la composition du mélange carburé ou sa température.

Nous avons donc adopté le principe expérimental suivant :

Au lieu de soumettre le mélange d'air et d'hydrocarbure à un échauffement progressif en vase clos, donc sous pression, nous l'avons fait circuler sous la pression atmosphérique à travers un tube de verre chauffé à une température connue.

Cette technique est très semblable à celle déjà utilisée par quelques auteurs dont les travaux ont été énumérés au début de cet exposé. Toutefois, alors que ceux-ci travaillaient à des températures de l'ordre de 400° à 500°, nous nous sommes astreints à opérer à des températures sensiblement plus basses que nous présumions, à la suite de nos essais réalisés sous pression, être favorables à l'observation de produits intermédiaires d'oxydation (67).

Dispositif expérimental. — Voici le dispositif que nous avons adopté.

L'appareil est des plus simples. Il se compose d'un tube de verre épais, de 1 m. de longueur et 2 cm. de diamètre intérieur que l'on peut chauffer sur une grille à combustion. A une de ses extrémités sont adaptés deux tubes de verre de petit diamètre et d'égale longueur pénétrant côte à côte d'une vingtaine de cm. à l'intérieur du tube à com-

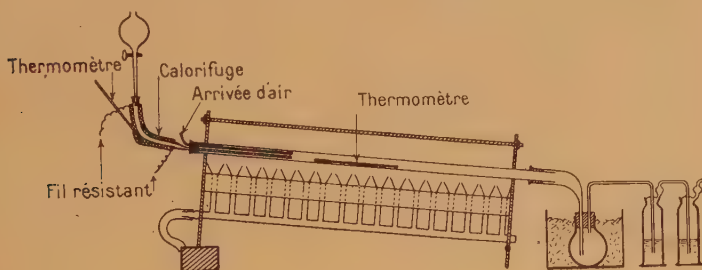


Fig. 12.

bustion. L'un sert à introduire l'air emmagasiné dans un gazomètre, l'autre l'hydrocarbure sous forme de vapeur. L'extrémité opposée du tube à combustion porte une allonge coudée qui conduit le mélange gazeux dans un ballon refroidi à la glace et de là dans un barboteur à eau. Le débit de l'air est réglé au moyen d'un robinet et contrôlé par un compte-bulles. L'hydrocarbure contenu dans une boule à brome peut être introduit goutte à goutte dans un tube de verre chauffé par une résistance électrique où il se volatilise instantanément et d'où il passe au tube adducteur. Son débit se règle ainsi facilement par le jeu du robinet. Le débit gazeux total (air + vapeur d'hydrocarbure) variait de 30 à 50 litres à l'heure, sauf pour les dosages où il était plus faible.

La température du mélange gazeux est indiquée par un thermomètre couché à l'intérieur du tube et dont le réservoir se trouve à 10 cm. environ des orifices d'arrivée d'air et de carbure.

Les expériences ont porté sur plusieurs hydrocarbures saturés : pentane, hexane, heptane, octane et sur l'essence d'automobile. Nous nous bornerons à exposer un seul de ces essais, par exemple celui réalisé avec l'hexane, les autres se conduisant de façon tout à fait analogue.

Marche d'un essai effectué avec l'hexane. — Le tube est tout d'abord chauffé vers 200°. Lorsque la température s'est bien fixée, on envoie des vapeurs d'hexane jusqu'à ce que cet hydrocarbure distille régulièrement dans le ballon. L'air est alors introduit d'abord bulle par bulle, puis plus rapidement. Il ne se produit aucune réaction apparente et les vapeurs d'hexane se condensent sans altération. Si l'on élève progressivement la température, il en est ainsi jusqu'à 320° environ. Mais, à cette température, une réaction prend naissance. Elle se manifeste par la formation de fumées blanches, lourdes et difficilement condensables qui ne tardent pas à remplir entièrement le ballon. L'apparition des fumées est accompagnée d'une montée rapide du thermomètre, en même temps que se manifeste à la sortie de l'appareil une odeur irritante rappelant celle de la formaldéhyde, associée à une odeur aromatique agréable. Les gaz du tube donnent d'ailleurs par barbotage dans le réactif de Schiff (solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux) une coloration violette instantanée et dans l'eau de baryte un précipité abondant.

Signalons enfin que, si en période de formation des fumées, on observe le tube dans un lieu parfaitement obscur, on y aperçoit une sorte de flamme bleue extrêmement pâle, difficile à observer à cause de sa faible intensité. Cette flamme est tout à fait analogue à celle observée dans la bombe au moment de la poussée de pression sans flamme ⁽¹⁾.

(1) Ce phénomène qui a été observé pour la première fois par Perkin ne se produit justement qu'avec les substances organiques qui donnent lieu au choc, comme l'ont fait remarquer MM. Moureu, Dufraisse et Chaux (57).

Quand la température du four est relativement basse, voisine de $305-310^{\circ}$, la lueur apparaît à l'extrémité du tube opposée à l'arrivée des gaz frais. Lorsque, au contraire, le four est porté au-dessus de 330° , elle se manifeste à peu de distance des orifices d'arrivée d'air et d'hexane. Entre ces températures, la lueur peut prendre toute une gamme de positions intermédiaires. Elle est d'ailleurs constamment animée d'un lent mouvement oscillatoire. D'autre part, plus la vitesse du courant gazeux est grande, plus la flamme froide s'éloigne des tubes d'arrivée des gaz frais.

Tout se passe, en somme, comme si le mélange gazeux devait séjourner un certain temps à la température du four avant que s'amorce la réaction exothermique.

Le dégagement de chaleur produit par la réaction exothermique est si important qu'on est obligé, au moment où elle prend naissance, de réduire dans une forte proportion l'arrivée du gaz aux brûleurs pour éviter une élévation de température dangereuse pour le thermomètre à mercure. Mais si, pour une cause quelconque, la température s'abaisse lentement jusqu'au voisinage de 300° , on voit subitement le thermomètre redescendre avec une grande vitesse, signe certain que la réaction exothermique s'est désamorcée. Ce phénomène correspond d'ailleurs à la disparition de la lueur et des fumées. En apparence, par conséquent, l'oxydation de l'hydrocarbure, au cours de l'échauffement progressif du four, ne semble pas être un phénomène continu; il y aurait une température critique à laquelle elle prend brusquement un caractère très violent.

A aucun moment cependant, et quelles que soient les proportions relatives d'air et d'hydrocarbure, nous n'avons obtenu d'inflammation véritable du mélange même à 360° . Cette différence avec l'inflammation observée dans la bombe s'explique très aisément comme nous le verrons plus loin. Elle nous a permis justement de pouvoir observer le mécanisme de l'oxydation et d'en recueillir les produits.

Après une heure de marche, l'opération est arrêtée. On peut alors constater dans le ballon la présence de deux couches liquides. La plus dense, fort peu importante, ne forme guère qu'une grosse goutte d'aspect huileux plus ou moins colorée en brun. La moins dense est constituée par la majeure partie de l'hexane mis en jeu dans l'opération. Elle possède à un degré remarquable l'odeur piquante et insupportable déjà mentionnée dans les produits gazeux non condensables.

En outre, à l'extrémité du tube à combustion opposée à l'arrivée des gaz, il s'est formé une auréole brun jaunâtre constituée par un liquide poisseux qui, au bout de quelques jours, se durcit au point de prendre l'aspect et la dureté de la colophane. Nous avons été amenés à penser, dans la suite, que cette résine doit être considérée comme un produit de condensation des aldéhydes soit entre elles, soit avec les produits non saturés qui se forment au cours de l'oxydation, sous l'influence favorable de la température élevée et d'acides gras provenant d'une oxydation partielle des aldéhydes.

Influence de la concentration en hexane sur les observations précédentes. — Nous n'avons pas obtenu de différence nette dans la marche de l'oxydation en modifiant la concentration de l'hydrocarbure dans le mélange gazeux. Celle-ci peut varier dans de très larges limites sans amener de changement appréciable dans la température de formation des fumées.

Influence de la nature de l'hydrocarbure. — Si l'on remplace dans l'expérience que nous venons de décrire l'hexane par d'autres hydrocarbures saturés : pentane, heptane, octane, la marche de l'opération est tout à fait semblable. Il en est de même avec des essences de pétrole. Nous avons observé cependant que la température d'apparition des

fumées et de la flamme froide est légèrement différente d'un hydrocarbure à l'autre et d'autant plus basse que le poids moléculaire du carbure considéré est plus élevé.

Il n'est pas possible de donner les valeurs exactes de ces températures. Pour fixer les idées, nous signalerons que l'octane donne des fumées abondantes à 270° déjà, tandis que le pentane n'en donne qu'à partir de 330° environ.

Toutefois, ces températures sont à considérer non comme représentant les limites inférieures en dessous desquelles on ne peut constater ni la présence des fumées, ni la formation d'aldéhydes, mais comme correspondant à une grande netteté et à la continuité du phénomène. Nous avons pu nous convaincre en effet que l'action de l'air sur les hydrocarbures saturés commence à une température inférieure à celles que nous venons d'indiquer.

Pour cela, le tube étant chauffé vers 350° environ, le débit de l'air est maintenu constant et suffisamment faible (2 à 3 bulles à la seconde) pour permettre au gaz de prendre rapidement la température du four. Dans ces conditions, si, à un moment donné, on fait arriver une faible quantité d'hydrocarbure, une bouffée de fumée apparaît quelques secondes après à l'extrémité du tube à combustion. On laisse alors tomber lentement la température et de temps en temps on fait arriver (sans rien modifier au courant d'air) une petite quantité d'hydrocarbure.

Nous avons pu constater de cette façon, que, même en dessous de 300° , la bouffée de fumée se produit régulièrement, tandis qu'en laissant passer les vapeurs d'hydrocarbure d'une façon continue, le phénomène disparaît ou devient difficilement observable.

Chaque bouffée de fumée est accompagnée d'une formation d'aldéhydes colorant instantanément le réactif de Schiff, mais ne semble pas correspondre à un dégagement de chaleur important.

Au fur et à mesure que baisse la température, le phéno-

mène devient d'ailleurs moins visible et finit par être inobservable vers 250° environ.

Dans les très nombreux essais que nous avons réalisés avec différents hydrocarbures, il nous a été possible cependant de fixer les faits suivants :

1° La montée rapide du thermomètre qui annonce l'établissement de la réaction exothermique est toujours accompagnée d'une formation massive de fumées et de l'apparition de la flamme froide.

2° Plus il se forme de fumées, plus les produits d'oxydation (aldéhydes, gaz carbonique) sont abondants.

3° La réaction exothermique ne semble pas s'intensifier par le chauffage du tube à une température supérieure à celle de sa première manifestation, du moins jusqu'à 360°.

4° L'emploi de catalyseurs d'oxydation tels que le fer et le cuivre n'a pas d'influence appréciable sur la température d'apparition de la réaction exothermique. Ces métaux étaient introduits dans le tube sous forme de toile métallique roulée en un cylindre de 15 cm. de longueur. Ce dispositif, qui permettait d'autre part un mélange plus intime des vapeurs d'hydrocarbure et de l'air, n'a apporté aucune modification aux températures d'apparition de la réaction exothermique.

5° Les carbures utilisés étaient desséchés par un contact prolongé avec le sodium. L'humidité de l'air était absorbée par l'acide sulfurique concentré. Si l'on néglige d'ailleurs cette dernière précaution, les résultats obtenus ne présentent aucune modification sensible.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR LES PRODUITS D'OXYDATION

Les produits de condensation réunis dans le ballon et répartis, comme nous l'avons dit, en deux couches, ont été soumis à un examen analytique d'abord qualitatif. Nous avons recherché en particulier la nature des produits aldéhydiques formés, la présence de cétones, d'alcools et de carbures non saturés.

Nous indiquerons les réactions effectuées, d'une part sur l'hexane condensé et sur l'eau du barboteur, d'autre part sur la goutte huileuse.

1° RECHERCHES SUR L'HEXANE DE CONDENSATION. — La couche la plus légère des produits de condensation est principalement constituée par de l'hexane inaltéré. En effet, par distillation fractionnée au moyen d'une colonne Le Bel à six boules, il passe environ 5 o/o du produit entre 30 et 40°, le reste distillant intégralement à 69° sous 750 mm. comme l'hexane initial.

Nous avons essayé de caractériser dans les têtes de distillation les aldéhydes en général et plus particulièrement la formaldéhyde et l'acétaldéhyde, comme étant les plus faciles à identifier.

Pour cela, nous agitions la fraction distillant en dessous de 69°, à plusieurs reprises avec une petite quantité d'eau. Les extraits aqueux étaient mélangés et soumis aux réactions suivantes :

a) *Recherche des aldéhydes en général.* — Nous avons fait usage du réactif de Schiff fraîchement préparé et de l'essai au nitrate d'argent ammoniacal.

b) *Recherche du formol et de l'acétaldéhyde.* — Ces deux aldéhydes ont été identifiées d'une part, au moyen des réactions de Trillat et de Tollens, d'autre part, par leur transformation en acides correspondants.

1° *Réactif de Trillat.* — Il consiste en une solution aqueuse d'aniline à 3 o/o. La formaldéhyde ou l'acétaldéhyde donnent avec ce réactif un précipité blanc floconneux de triphénylméthylènetriaminé.

2° *Réactif de Tollens.* — C'est une solution de phloroglucine dans l'acide sulfurique concentré. Il est caractéristique de la formaldéhyde avec laquelle il donne un précipité

orangé-rouge qui correspond à la séparation quantitative du formol.

c) *Recherche simultanée de la formaldéhyde et de l'acétaldéhyde par oxydation en acides correspondants.* — Pour la recherche sous forme d'acides formique et acétique, on procède à une oxydation en milieu alcalin au moyen de l'eau oxygénée. Après une courte ébullition, on neutralise, acidifie par l'acide sulfurique et soumet la solution à la distillation. Dans le distillat, on recherche les acides formique et acétique par les méthodes habituelles : réduction du chlorure mercurique en chlorure mercuroux ; réaction de l'oxyde de cacodyle.

Le résidu de la distillation possède une forte odeur d'acide butyrique. Nous n'avons pas essayé de caractériser cet acide par un autre moyen ; son odeur est d'ailleurs si caractéristique qu'elle ne peut guère prêter à confusion,

d) *Formation de semi-carbazones.* — Une partie de l'extrait aqueux a été additionné de 10 fois son volume du réactif suivant de Thiele (58) :

Chlorhydrate de semi-carbazide.....	11 g.
Acétate de sodium cristallisé.....	13 »
Eau	20 à 25 »

On a laissé au repos pendant 24 heures. Au bout de ce temps, nous avons constaté la formation d'une petite quantité d'aiguilles cristallines blanches. Après filtration et séchage à l'étuve, celles-ci ont été recristallisées dans l'alcool bouillant. Leur point de fusion était alors voisin de 159-161°. A cause de la très faible quantité dont nous disposions, nous n'avons pu les purifier complètement par des recristallisations successives. Nous sommes en droit de penser, cependant, que nous étions en présence d'acétaldéhyde semi-carbazone dont le point de fusion exact est de 162°.

Les réactions précédentes se sont montrées très nettement

positives avec tous les hydrocarbures étudiés. Nous devons donc admettre dans les produits d'oxydation la présence certaine de formaldéhyde et d'acétaldéhyde, et la présence probable d'aldéhyde butyrique.

e) *Recherche des cétones.* — Nous avons utilisé la réaction de Piloty, basée sur la formation d'une oxime bromonitrosée colorée en bleu, sous l'action de l'eau oxygénée et du brome.

Nous avons obtenu une réaction si faible qu'on doit considérer les cétones comme pratiquement absentes des produits d'oxydation.

f) *Recherche des alcools.* — Il était intéressant de se rendre compte si les aldéhydes étaient les produits de la combinaison directe de l'oxygène avec l'hydrocarbure ou si elles provenaient d'une oxydation d'alcools, ces derniers étant les produits primaires de l'oxydation.

Comme nous ayons mis en évidence la présence d'acétaldéhyde, nous avons recherché de préférence l'alcool éthylique si facile à identifier sous forme d'iodoforme.

Cependant la réaction de l'iodoforme ne nous a donné aucun résultat.

Nous avons alors pensé que, s'il se formait des alcools comme termes intermédiaires, la petite quantité qui échappait à une oxydation ultérieure en aldéhydes devait se combiner sous forme d'acétals. D'ailleurs, l'acide acétique produit par l'oxydation partielle de l'acétaldéhyde est un agent qui favorise la formation des acétals.

Pour les caractériser, nous avons utilisé le procédé de Crodzki qui consiste à scinder la combinaison par un acide minéral, avant de faire agir la soude caustique et l'iode. Nous avons, dans ces conditions, obtenu une réaction tout à fait nette de l'alcool éthylique.

Il était intéressant de mettre en évidence la formation d'alcools, car Bone et ses collaborateurs n'en ont pas trouvé

dans les produits d'oxydation lente du méthane et de l'éthane. Ils ont admis néanmoins que ce sont les produits d'action primaire de l'oxygène, mais qu'aux températures élevées de leurs expériences, leur vitesse d'oxydation en aldéhydes est si grande qu'ils ne peuvent être saisis. Nous avons signalé déjà que Landa (47) a trouvé également des alcools dans l'oxydation ménagée de la paraffine.

g) *Recherche des carbures non saturés.* — L'hexane condensé dans le ballon est lavé soigneusement à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de coloration avec le réactif de Schiff. On constate alors qu'il est susceptible d'absorber des quantités importantes de brome, ce qui met en évidence la présence de carbures non saturés. Son odeur rappelle d'ailleurs celle des hydrocarbures éthyléniques.

2° RECHERCHES EFFECTUÉES SUR LA GOUTTE HUILEUSE. — Le liquide rassemblé au fond du ballon, sous forme d'une grosse goutte huileuse plus ou moins colorée en brun est parfaitement soluble dans l'eau. Il possède une forte acidité et donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge caractéristique des acides gras. La provenance de ces acides s'explique aisément par une oxydation partielle des aldéhydes.

Il possède, en outre, des propriétés oxydantes remarquables qui nous ont mis sur la voie de la découverte de peroxydes organiques. Nous en ferons une étude détaillée dans le prochain chapitre.

A la suite de ces recherches analytiques, nous avons quelques raisons de croire que le phénomène exothermique qui prend naissance dans le tube ou dans la bombe à une température bien déterminée n'est autre qu'une oxydation violente des aldéhydes formées à plus basse température. En

effet, dans les expériences du tube à combustion, c'est au moment de la montée brusque du thermomètre qu'apparaissent les aldéhydes en grande quantité. Dans la bombe, on constate un fait absolument analogue ; il suffit, pour cela, de faire sortir au moyen du robinet-pointeau, à des températures régulièrement échelonnées, quelques bulles du mélange gazeux et de les faire barboter dans du réactif de Schiff fraîchement préparé, pour se rendre compte que les aldéhydes n'apparaissent que quelques degrés avant la poussée de pression. MM. Dumanois et Mondain Monval avaient déjà constaté ce phénomène (Dumanois et Mondain Monval, *C. R.* 189 (1929), 761).

Voici, à titre d'exemple, les observations relatives à une masse de pentane de 4,3 g.

N ^{os}	Température	Eau de baryte	Réactif de Schiff
1	80°	Rien	Rien
2	120°	Rien	Rien
3	145°	Rien	Rien
4	175°	Traces de CO ²	Rien
5	200°	Trouble léger	Rien
6	220°	Trouble net	Réaction sensible
7	223°	Trouble très net	Réaction très nette
	230°	Poussée de pression	Poussée de pression
8	Après la poussée de pression	Trouble faible	Réaction très nette

L'essai n° 7 est particulièrement remarquable. A cette température de 223°, une seule bulle du mélange gazeux passant dans le réactif de Schiff donne une coloration violette presque immédiate.

Ces résultats se retrouvent dans toute l'échelle des concentrations, qu'on ait affaire à une inflammation ou à une simple poussée de pression. On constate, dans tous les cas, au moment de la montée de pression qui précède le lancer de l'aiguille du manomètre la formation très sensible d'aldéhydes et de gaz carbonique.

Or, il était bien évident que si le phénomène exothermique est dû à l'oxydation des aldéhydes formées dans une réaction de précombustion, on devait retrouver, après l'apparition de ce phénomène dans les produits gazeux, une quantité importante d'acides gras, à côté de traces d'aldéhydes seulement. Nous n'avions, pour nous en rendre compte, qu'à déterminer quantitativement les aldéhydes et les acides immédiatement avant et après le phénomène exothermique.

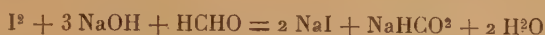
DOSAGE DES ALDÉHYDES ET DES ACIDES DANS LES PRODUITS
D'OXYDATION LENTE DE L'HEXANE AU TUBE A COMBUSTION

Principe analytique. — Nous faisons barboter la totalité des gaz sortant du tube dans une solution alcaline d'iode dont les quantités d'iode et d'alcali étaient exactement connues. Les acides gras et le gaz carbonique étaient fixés sous forme de sels, tandis que l'iode oxydait les aldéhydes en acides gras qui se salifiaient eux-mêmes immédiatement.

Après l'opération, nous ajoutons, au réactif absorbant, une quantité d'acide acétique équivalente à celle de la soude qu'il contenait avant barbotage. Nous dosions alors l'iode par titrage volumétrique avec une solution de thiosulfate N/10 et l'excès d'acide par de la soude titrée en présence de phénolphthaléine. Le volume de thiosulfate employé au titrage de l'iode donnait le nombre de molécules-grammes d'aldéhydes absorbées, d'après les équations types suivantes. Le volume de soude donnait le nombre de molécules-grammes d'acide enlevées aux gaz de combustion plus le nombre de molécules-grammes d'acide résultant de l'oxydation des aldéhydes :



ou plus simplement :



Marche d'une opération. — La solution alcaline d'iode était répartie dans trois absorbeurs constitués, le premier par un barboteur de Frezenius, les deux autres par des flacons laveurs à grande surface de contact. Ces barboteurs placés en série étaient adaptés, par l'intermédiaire d'une allonge coudée au tube à combustion et recevaient par conséquent la totalité des gaz sortant de l'appareil.

Nous avons fait deux séries d'essais sur l'hexane. Chaque série comportait elle-même deux opérations dont la première était réalisée à une température juste suffisante pour la formation d'une faible quantité de fumées (soit environ 290°), mais insuffisante pour avoir le phénomène exothermique, l'autre en pleine période de formation des fumées (soit environ 350°). Afin de travailler dans des conditions comparables, nous mettions en jeu, dans chaque cas, la même quantité d'hexane (5 cm³) et le même volume d'air (3,8 L.) ; le débit des gaz étant réglé de façon que l'opération soit terminée en 25 minutes.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

Première série.

Essai I. — Température moyenne 290°

0,042 mol.-g. d'hexane et 0,034 mol.-g. d'oxygène
donnent lieu à :

0,00016 mol.-g. d'aldéhydes et 0,00054 mol.-g. d'acides.

Soit environ 3,5 fois plus d'acides que d'aldéhydes.

Essai II. — Température moyenne 350°

0,042 mol.-g. d'hexane et 0,034 mol.-g. d'oxygène
donnent lieu à :

0,00052 mol.-g. d'aldéhydes et 0,00292 mol.-g. d'acides.

Soit environ 5,6 fois plus d'acides que d'aldéhydes.

*Deuxième série.**Essai I.* — Température moyenne 290°0,042 mol.-g. d'hexane et 0,034 mol.-g. d'oxygène
donnent lieu à :

0,0002 mol.-g. d'aldéhydes et 0,00083 mol.-g. d'acides.

Soit environ 4 fois plus d'acides que d'aldéhydes.

Essai II. — Température moyenne 350°0,042 mol.-g. d'hexane et 0,034 mol.-g. d'oxygène
donnent lieu à :

0,00086 mol.-g. d'aldéhydes et 0,00554 mol.-g. d'acides.

Soit environ 6,3 fois plus d'acides que d'aldéhydes.

L'examen de ces tableaux permet de constater tout d'abord que l'oxydation des aldéhydes commence avant l'apparition du phénomène exothermique. Cette oxydation est même très importante puisque, à 290° déjà, 78,5 o/o des aldéhydes totales sont transformées en acides (moyenne des 2 séries d'essais). D'autre part, à 350°, c'est-à-dire à une température largement supérieure à celle où commence à se manifester le phénomène exothermique, 85,8 o/o des aldéhydes sont oxydées, en augmentation de 7,5 o/o seulement sur le pourcentage correspondant à la température de 290°. Or, cet accroissement de 7,5 o/o est tout à fait insuffisant pour expliquer la grande quantité de chaleur développée par le phénomène exothermique. Un calcul simple permet de s'en rendre compte :

Nous mettons en jeu dans chaque opération 5 cm³ d'hexane soit 0,042 mol.-g. Ces 0,042 mol.-g. d'aldéhydes produisent en moyenne, à la température de 350°, 0,0049 mol.-g. d'aldéhydes dont la majeure partie s'oxyde en acides. De ces 0,0049 mol.-g., les 7,5 o/o, dont la chaleur d'oxydation en acides devrait, d'après nos résultats analytiques, correspondre à l'effet thermique du phénomène, représentent :

$$\frac{7,5 \times 0,0049}{100} = 0,00036 \text{ mol.-g. d'aldéhydes.}$$

Or, la chaleur de transformation en acides des aldéhydes forméniques est voisine de 60 cal.-kg. (tables de Landolt-Börnstein), les substances étant prises à l'état gazeux. Le dégagement de chaleur produit par l'oxydation de 0,00036 mol.-g. d'aldéhydes est donc de :

$$0,00036 \times 60 = 0,02 \text{ Cal. kg.}$$

Si l'on considère qu'un aussi faible dégagement de chaleur est échelonné sur un temps de 25 minutes (durée moyenne d'une expérience), on s'aperçoit qu'il est disproportionné avec l'effet thermique considérable qu'on observe réellement et qui provoque une hausse du thermomètre d'une vingtaine de degrés.

Ces expériences nous ont paru décisives. Aussi avons-nous dû rejeter définitivement l'hypothèse conformément à laquelle nous admettions pour origine du phénomène exothermique l'oxydation des aldéhydes.

CHAPITRE II

ISOLEMENT DE PEROXYDES DANS LE LIQUIDE HUILEUX RÉSULTANT DE L'OXYDATION LENTE DES HYDROCARBU- RES PARAFFINIQUES (68)

Le caractère fortement oxydant de la goutte huileuse obtenue, dans nos expériences du tube à combustion, par oxydation ménagée d'hydrocarbures simples ou d'essences d'automobile, a immédiatement retenu notre attention. Il était possible, en effet, d'attribuer cette réaction à des peroxydes organiques susceptibles de jouer un rôle important dans la réaction exothermique.

Nous avons donc entrepris une étude approfondie de ce liquide huileux.

Il nous fallait tout d'abord en obtenir des quantités suffisantes pour le soumettre à différentes réactions analytiques.

PRÉPARATION DU LIQUIDE HUILEUX

Dans nos premiers essais d'oxydation au tube, nous obtenions au maximum 1 à 2 cm³ d'huile pour 100 cm³ de carbure engagé dans l'opération. Après de nombreux tâtonnements, nous avons reconnu que le meilleur rendement en huile était réalisé en maintenant la température du tube très légèrement inférieure à celle où se manifestent la hausse brusque du thermomètre et d'abondantes fumées blanches. Il faut, en somme, se placer au seuil même de la réaction exothermique. Dans le cas de l'hexane, par exemple, la température optima se trouve comprise entre 305 et 310°.

Nous avons obtenu dans ces conditions jusqu'à 20 cm³ d'huile pour 100 cm³ d'hexane. Si la température du four est légèrement trop basse (290°), on n'obtient qu'une quantité d'huile absolument insignifiante et presque exclusivement de l'hydrocarbure inaltéré. A température plus élevée (en pleine zone de réaction exothermique) on obtient peu d'huile, mais une forte proportion d'aldéhydes et de gaz carbonique.

La concentration du carbure dans le mélange gazeux ne semble pas influencer sensiblement le rendement.

En pratique, il est assez difficile de maintenir rigoureusement la température du four dans les conditions que nous venons de préciser, car la moindre surchauffe entraîne le déclenchement de la réaction exothermique et en quelques secondes la température s'élève de plus de 20°. Il faut alors interrompre complètement le chauffage et attendre que la température se soit abaissée dans les limites convenables, ce qui occasionne une grosse perte de temps. Aussi, la préparation du liquide huileux est-elle une opération longue et qui nécessite une surveillance sans relâche.

On comprend dès lors aisément pourquoi les différents auteurs qui ont étudié l'oxydation des hydrocarbures, suivant une technique très voisine de la nôtre, n'aient jamais signalé la formation de cette huile. La température à laquelle ils opéraient (en général 350° à 450°) est beaucoup trop éloignée des limites que nous avons fixées et il est tout à fait probable que, dans ces conditions, les constituants du liquide huileux sont complètement décomposés.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR LE LIQUIDE HUILEUX

La présence d'acides gras a déjà été signalée dans la goutte huileuse. Nous n'avons eu aucune peine à identifier parmi ceux-ci l'acide formique et l'acide acétique. Mais après

séparation de ces acides par distillation suivant la méthode habituelle, il reste un résidu très visqueux à odeur butyreuse, soluble dans l'eau et donnant une réaction colorée avec le chlorure ferrique. Il est donc certain qu'il s'y trouve également des acides à poids moléculaire élevé.

La goutte huileuse colore énergiquement le réactif de Schiff et possède l'odeur piquante des aldéhydes ; nous y avons caractérisé la formaldéhyde et l'acétaldéhyde, ainsi d'ailleurs que l'alcool éthylique sous forme d'acétal, grâce aux réactions que nous avons détaillées dans le chapitre précédent. Elle renferme également une notable proportion d'eau.

Mais ses propriétés les plus remarquables lui sont conférées par des composés fortement oxydants, capables de déplacer l'iode de l'acide iodhydrique, de transformer le $TiCl^3$ en $TiCl^4$, l'hydroquinone en quinhydrone, l'acide chromique en acide perchromique, etc., présentant en un mot tous les caractères des peroxydes.

De plus, ces composés donnent lieu à des réactions de destruction tout à fait particulières qui nous ont permis de déterminer à quelle catégorie de peroxydes on doit les rattacher.

Nous allons indiquer les propriétés du liquide huileux, en particulier celles qui se rapportent au pouvoir oxydant et les réactions particulières auxquelles nous venons de faire allusion.

Au point de vue physique, le produit se présente sous l'aspect d'un liquide visqueux faiblement coloré en jaune. Il est parfaitement miscible avec l'eau et l'alcool, incomplètement avec l'éther et le chloroforme, insoluble dans les hydrocarbures.

A. — PROPRIÉTÉS OXYDANTES DU LIQUIDE HUILEUX

1° *Action de l'iode de potassium.* — Si à une petite quantité du produit, on ajoute quelques cristaux d'iode de potassium, on voit instantanément se développer une forte coloration brune due à une mise en liberté d'iode ⁽¹⁾. La masse s'échauffe progressivement et la réaction prend en quelques secondes une allure si violente que le liquide peut être projeté hors du tube à essai. En même temps, il se dégage un gaz combustible. Quand l'effervescence s'est calmée, on constate, après addition d'eau, qu'il s'est formé une petite goutte d'un liquide dense fortement coloré en brun. On verra plus loin que ce liquide est vraisemblablement constitué par un mélange d'esters iodhydriques (iodure de méthyle et d'éthyle en particulier) ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Il n'est pas nécessaire d'ajouter aucun acide, car l'huile possède déjà par elle-même une assez forte acidité.

⁽²⁾ Nous avons voulu avoir une idée de la quantité d'iode formée dans cette réaction, sans prétendre toutefois déterminer quantitativement le pouvoir oxydant du produit actif, étant données les grandes quantités de corps étrangers qui le souillent. 1 g d'huile a été pesé exactement : après dilution avec 20 cm³ d'eau distillée, on y a ajouté 1 cm³ d'ac. acétique cristallisable, puis un excès d'une solution d'iode de potassium assez concentrée. L'iode formé a été titré au moyen de thiosulfate N/10. Au début, la formation d'iode est très rapide, mais elle se ralentit progressivement, de sorte que l'action n'est complète en apparence qu'au bout de 1 h. 1/2 à 2 heures.

Il nous a fallu 80 cm³ de thiosulfate N/10 pour titrer la totalité de l'iode mis en liberté. Or, 80 cm³ de thiosulfate N/10 correspondent à un poids d'oxygène actif de :

$$\frac{16 \times 80}{20.000} = 0,064 \text{ g.}$$

Il s'ensuit que le liquide huileux possède 6,4 o/o d'oxygène réductible, proportion relativement considérable. D'autre part, comme on le verra dans la suite, les principaux peroxydes qu'il renferme semblent être le monoxydiméthylhydroperoxyde ($\text{CH}_3\text{—O—O—CH}_2\text{OH}$) et l'oxyméthyléthylperoxyde ($\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—O—CH}_2\text{—OH}$) dont les poids moléculaires sont respectivement 78 et 92.

Ces 6,4 o/o d'oxygène actif représenteraient (Les peroxydes en question ne cédant aux réductions qu'un seul atome d'oxygène par molécule) :

$$\frac{78 \times 0,064 \times 100}{16} = 31,2 \text{ o/o de monoxydiméthylperoxyde.}$$

ou bien

$$\frac{92 \times 0,064 \times 100}{16} = 36,8 \text{ o/o d'oxyméthyléthylperoxyde.}$$

dans le cas où nous n'aurions affaire qu'à un seul peroxyde, ce qui n'est pas le cas, comme nous l'indiquons plus loin.

2° *Action du $TiCl^3$.* — Une seule goutte du liquide dans une solution aqueuse diluée de $TiCl^3$ suffit à faire disparaître la coloration violette qui est instantanément remplacée par une coloration orangée. Cette dernière est due à l'acide per-titanique. Par réduction ménagée à l'aide de la poudre de zinc, on fait, en effet, facilement disparaître la coloration orangée et on obtient une liqueur incolore (chlorure titanique) qui se colore rapidement en violet (acide titaneux) avec un excès de zinc.

3° *Action de l'acide chromique.* — Les bichromates alcalins en milieu acétique donnent la magnifique coloration bleue de l'acide perchromique très visible et plus stable en présence d'éther.

4° *Action sur l'hydroquinone.* — On neutralise très exactement par le carbonate de soude une petite quantité de liquide huileux et on y ajoute une solution aqueuse d'hydroquinone. Une coloration brune se développe rapidement et au bout d'un certain temps il se forme un précipité jaunâtre formé par de la quinhydrone.

Ces réactions d'oxydation ont toujours lieu avec une si grande netteté et parfois même une telle violence qu'on ne peut mettre en doute la présence, dans le liquide huileux, d'un corps possédant une fonction peroxyde.

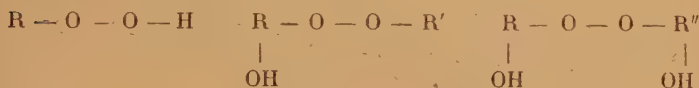
B. — RÉACTIONS PARTICULIÈRES DU LIQUIDE HUILEUX

1° *Action des alcalis caustiques.* — Si l'on ajoute de la soude ou de la potasse caustique en solutions normales, à une petite quantité du produit huileux, une vive réaction s'amorce avec un fort dégagement de chaleur. La masse entre en vive effervescence et brunit très sensiblement ; il se dégage un gaz combustible.

Si on remplace la soude normale par une lessive de soude à 50 o/o, la réaction prend presque l'allure d'une explosion.

Nous avons pu nous rendre compte en soumettant le gaz dégagé à une combustion sur de l'oxyde de cuivre, qu'il était constitué par de l'hydrogène presque pur.

Cette réaction nous a paru particulièrement intéressante puisque, à notre connaissance, une seule catégorie de peroxydes la donnent : ce sont les alkylhydroperoxydes et les oxyalkylperoxydes répondant aux formules générales :



2° *Action de la chaleur.* — Si l'on chauffe très doucement quelques centimètres cubes de liquide dans un tube à essai, on voit s'amorcer un dégagement gazeux qui s'intensifie rapidement même en cessant de chauffer. Le gaz est combustible et ne semble pas renfermer d'oxygène. La décomposition se poursuit alors d'elle-même très vivement et il se dégage des fumées blanches tout à fait analogues à celles observées dans le tube à combustion. Il se forme d'ailleurs en même temps des aldéhydes et du gaz carbonique.

Pour nous en rendre compte, il nous fallait partir d'un produit initial exempt d'aldéhydes. Or, si l'on soumet le liquide huileux à une distillation sous vide au bain-marie, on constate que la moitié du produit passe en dessous de 25° sous 30 mm. Le résidu ne donne en présence de réactif de Schiff qu'une faible coloration violette, au bout de plusieurs minutes. Mais si on le chauffe jusqu'à amorcer sa décomposition, l'addition de réactif de Schiff donne, après refroidissement, une coloration violet foncé immédiate. D'ailleurs l'odeur piquante des aldéhydes se manifeste nettement. Il est évident, d'autre part, que si la décomposition se fait en présence d'air, une partie des aldéhydes peut s'oxy-

der en acides, ce qui explique la forte acidité du liquide huileux tel qu'il sort du tube à combustion.

Il résulte de ces essais que les peroxydes dont nous avons reconnu l'existence se décomposent à une certaine température avec formation d'aldéhydes, de gaz carbonique et d'hydrogène.

Nous avons cherché à nous rendre compte si la décomposition du liquide huileux par la chaleur s'effectue avec dégagement de chaleur. Un essai simple nous en a convaincu.

Il nous a été facile de réaliser un calorimètre grossier au moyen du dispositif suivant : un petit bloc cylindrique en laiton percé sur une de ses sections de deux trous borgnes est logé dans une jaquette en cuivre rouge échauffée extérieurement à l'aide d'un bain métallique plomb-étain.

L'un des trous du bloc sert d'étui au réservoir d'un thermomètre à mercure, l'autre, jouant le rôle de creuset, reçoit, à un moment donné de l'expérience, une certaine quantité de liquide huileux. L'essai est conduit de la façon suivante :

Le chauffage du bain étant mis en train, on suit la montée lente du thermomètre. Lorsqu'il atteint 250° , on introduit à l'aide d'une pipette 1 cm^3 de liquide huileux dans le creuset de laiton. Une vive décomposition se produit aussitôt et le thermomètre accuse une *élévation brusque de température de 5 à 10°* . D'épaissées fumées blanches à odeur piquante d'aldéhyde accompagnent le phénomène.

Le dégagement de chaleur, correspondant à cette élévation de température, n'est évidemment pas considérable, mais il faut considérer que le liquide huileux renferme, outre les peroxydes, de l'eau et des produits de décomposition, aldéhydes, acides gras. Ces corps étrangers absorbent, en se volatilisant brusquement, une grande quantité de chaleur et diminuent dans une forte proportion l'élévation de la température causée par la décomposition des peroxydes.

Si l'on observe le bloc de laiton dans l'obscurité complète, on aperçoit, à chaque goutte de produit qui arrive sur le métal chaud, la flamme froide de Perkin. A plusieurs reprises, après quelques secondes d'observation de cette lueur, une inflammation véritable s'est produite avec flamme blanche fuligineuse et grand dégagement de chaleur. Nous ne pouvions donc avoir une plus juste expression du caractère fortement exothermique de la décomposition des peroxydes du liquide huileux.

Nous ajouterons, pour terminer, que la flamme froide qui apparaît au moment de la décomposition exothermique des peroxydes s'est encore manifestée en opérant dans une atmosphère d'azote, ce qui écarte tout rôle éventuel de l'oxygène extérieur, lorsque cette décomposition s'effectue à l'air. Enfin, toutes ces décompositions exothermiques sont accompagnées d'un dégagement de fumées blanches à réaction aldéhydique, tous faits que nous avons observés précédemment dans nos expériences d'oxydation au tube.

3° *Action des matières poreuses.* — Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de faire intervenir une élévation de température pour provoquer cette décomposition. Elle s'effectue lentement à la température ordinaire. Si, en effet, on examine très attentivement le produit huileux rectifié, on aperçoit continuellement, au sein de la masse, des bulles gazeuses qui montent lentement à la surface. Les substances poreuses, les arêtes vives et les surfaces métalliques (une simple goutte de mercure) accélèrent considérablement la décomposition et font rapidement apparaître à la surface du liquide une mousse abondante. Le gaz qui se dégage est combustible ; ce n'est autre que de l'hydrogène. Dans un récipient en verre, au bout de 4 à 5 jours, on constate déjà une très notable diminution du pouvoir oxydant. Au bout d'une quinzaine de jours ce dernier a pour ainsi dire presque complètement disparu et on n'est plus en présence que

d'un mélange aqueux d'aldéhydes plus ou moins résinifiées, d'acides gras et d'acétals.

4° *Action du permanganate de potassium.* — Si on ajoute à l'huile une solution aqueuse saturée de KMnO_4 , celui-ci est instantanément réduit avec formation abondante de MnO_2 et violent dégagement d'un gaz combustible qui est de l'hydrogène presque tout à fait pur. Cette réaction est tout à fait comparable à celle qui a lieu avec l'eau oxygénée, mise à part la nature du gaz qui se dégage. Elle met nettement en évidence le fait que le liquide huileux possède, outre un pouvoir oxydant remarquable, des propriétés fortement réductrices.

Ces propriétés remarquables du liquide huileux se sont retrouvées les mêmes, qu'on parte d'un hydrocarbure tel que l'hexane ou d'un mélange complexe comme l'essence d'automobiles.

IDENTIFICATION DES PEROXYDES FORMÉS DANS LA COMBUSTION LENTE DES HYDROCARBURES

Les réactions que nous venons d'énumérer, et, en particulier la décomposition par les alcalis avec formation d'hydrogène, présentent une analogie frappante avec les réactions des alkylhydroperoxydes et des oxyméthylalkylperoxydes dont les plus connus sont les dérivés méthyle et éthyle suivants :

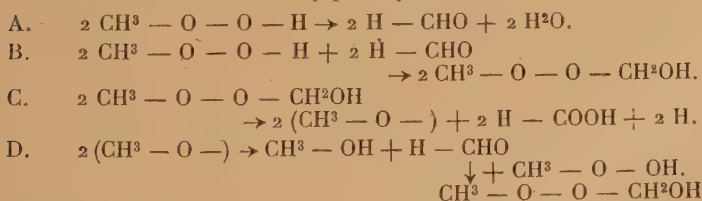
- | | | |
|-----|---|-------------------------|
| (1) | $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{O} - \text{H}$ | monométhylhydroperoxyde |
| (2) | $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{O} - \text{H}$ | monoéthylhydroperoxyde |
| (3) | $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{O} - \text{CH}_2\text{OH}$ | monoxydiméthylperoxyde |
| (4) | $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{O} - \text{CH}_2\text{OH}$ | oxyméthyléthylperoxyde |

Ces composés, qu'on peut considérer comme des peroxydes d'hydrogène substitués ont des propriétés très voisines

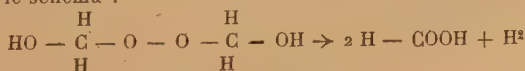
de l'eau oxygénée elle-même. Ils ont été surtout étudiés par Baeyer et Villiger (59) puis tout récemment par A. Rieche et F. Hitz (60). Leur mode de préparation est essentiellement différent du nôtre et repose, dans le cas du monométhylhydroperoxyde par exemple, sur l'action de l'eau oxygénée sur le diméthylsulfate en présence de potasse. Outre les propriétés générales des peroxydes que possèdent ces substances, ces auteurs insistent sur leur caractère réducteur et sur quelques réactions absolument spécifiques.

Parmi ces dernières, la plus remarquable est leur décomposition par les hydroxydes alcalins et alcalino-terreux avec formation d'hydrogène et respectivement de formiate et d'alcool méthylique dans le cas des méthylperoxydes (1 et 3), d'acétate et d'alcool éthylique dans le cas des éthylperoxydes (2 et 4). C'est le seul cas connu jusqu'alors où l'on ait jamais constaté la formation d'hydrogène dans la destruction, par voie humide, d'un peroxyde organique (1).

A. Rieche et F. Hitz s'étendent longuement sur le mécanisme de cette réaction curieuse. En s'appuyant sur leurs résultats analytiques, ils ont montré que l'hydrogène provenait toujours de la décomposition d'un oxyméthylalkylperoxyde. Ainsi, le méthylhydroperoxyde donnerait d'abord naissance au monodiméthylperoxyde, suivant les schémas :



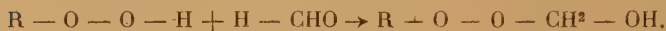
(1) On constate également un dégagement d'hydrogène dans l'action de l'eau oxygénée sur la formaldéhyde en présence de soude d'après le procédé de dosage du formol de Blank et Finkenbeiner (*Ber.*, 31 (1898), 2979), H. Wieland et H. Wingler ont récemment éclairci le mécanisme de cette curieuse réaction et démontré que le dégagement d'hydrogène est dû à la décomposition du bisoxyméthylperoxyde, suivant le schéma :



qui est tout à fait comparable au schéma C.

De même l'éthylhydroperoxyde donnerait en premier lieu l'oxyméthyléthylperoxyde.

Le monoxydiméthylperoxyde et l'oxyméthyléthylperoxyde (formules 3 et 4) peuvent d'ailleurs s'obtenir directement par l'action de la formaldéhyde respectivement sur le méthylhydroperoxyde et l'éthylhydroperoxyde (60). Leurs propriétés sont très voisines de celles des alkylhydroperoxydes; toutefois, la réaction avec les alcalis caustiques est considérablement plus vive, ce qui n'est pas étonnant *a priori*, puisque, dans ce cas, les phases A et B se trouvent inexistantes. Les alkylperoxydes ne commencent à dégager de l'hydrogène avec la soude qu'à partir de 70°. Mais si l'on a préalablement introduit une quantité équimoléculaire de formaldéhyde, de façon à opérer la condensation :



la réaction avec la soude prend alors un caractère extrêmement énergétique, même à la température ordinaire.

La réactivité de notre produit huileux vis-à-vis des alcalis est plus en accord avec les propriétés des oxyméthylalkylperoxydes que des alkylhydroperoxydes, car nous avons insisté précédemment sur la violence de cette réaction.

Cette constatation est encore confirmée par l'attitude de notre huile en présence de surfaces poreuses ou présentant des aspérités. Les oxyméthylalkylperoxydes manifestent une tendance analogue à se décomposer lentement dans ces conditions, à la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène et formation d'aldéhydes, d'alcool (acétals) et d'acides gras. Tels sont également les produits ultimes qu'on constate après trois semaines de séjour de notre huile dans un ballon de verre « Pyrex ».

Il est probable qu'il se forme tout d'abord, par action directe de l'air sur les hydrocarbures, des alkylhydroperoxydes (en particulier les méthyle et éthyle). Mais ceux-ci, à cause de la température élevée de l'ambiant se décomposent

en partie avec mise en liberté de formaldéhyde et d'acétaldéhyde. La formaldéhyde réagit alors avec les alkylperoxydes pour donner des oxyméthylalkylperoxydes, de sorte que ce sont ces derniers que nous recueillons presque exclusivement. Le liquide huileux renfermant d'ailleurs de la formaldéhyde libre, on ne peut guère concevoir la possibilité d'existence, à l'état de liberté, d'alkylhydroperoxydes avec lesquels elle se combine très facilement.

L'examen du schéma D montre qu'il se forme du méthanol dans l'action de la soude sur le monoxydiméthylperoxyde ; dans les mêmes conditions, il apparaît de l'éthanol avec l'oxyméthyléthylperoxyde. Il convenait de contrôler si ces alcools pouvaient être mis en évidence dans les produits de réaction de la soude sur le liquide huileux. Or, effectivement, ceux-ci traités par une solution alcaline d'iode présentent l'odeur caractéristique de l'iodoforme que nous avons pu isoler sous forme de jolis cristaux jaune d'or. Nous rappellerons que les acétals (dont l'existence a été signalée dans le liquide huileux) ne donneraient dans ces conditions, aucune réaction positive. Il s'est donc formé de l'alcool éthylique. Nous n'avons pas recherché l'alcool méthylique à cause de la plus grande difficulté qui se présentait, de l'identifier à côté de l'éthanol et d'une grande quantité de produits étrangers. Par contre, l'acide formique et l'acide acétique (schéma C) ont été caractérisés d'une façon certaine.

Ainsi notre liquide huileux se comporte, vis-à-vis des alcalis et des substances poreuses inertes, de la même façon que le monoxydiméthylperoxyde et l'oxyméthyléthylperoxyde.

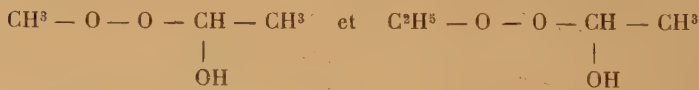
Un autre fait important vient corroborer cette analogie de propriétés. Les oxyméthylalkylperoxydes, comme d'ailleurs les alkylhydroperoxydes et les dialkylperoxydes, sont très sensibles à une élévation de température. Ils se décomposent exothermiquement sous l'influence de la chaleur, sou-

vent avec explosion, avec mise en liberté d'aldéhydes, de gaz carbonique et d'hydrogène. La nature de l'aldéhyde dépend naturellement de celle du groupe alkyle. Or, notre liquide huileux, nous l'avons vu, se comporte d'une façon absolument identique, avec formation de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et même d'aldéhyde butyrique, identifiées dès nos premiers essais d'oxydation.

On voit que le parallélisme entre les propriétés de notre liquide huileux et celles des oxyméthylalkylperoxydes se montre parfait.

Il ne nous semble donc pas douteux qu'il se forme au cours de l'oxydation lente des hydrocarbures saturés au moins le monoxydiméthylperoxyde et l'oxyméthyléthylperoxyde, cette réserve étant faite qu'ils semblent résulter de la condensation des méthylhydroperoxyde et éthylhydroperoxyde avec la formaldéhyde venant d'une décomposition thermique partielle du méthylhydroperoxyde.

Cependant, la présence, dans les produits d'oxydation des hydrocarbures, d'aldéhyde butyrique et d'acides gras de poids moléculaires élevés, rend très probable la formation de peroxydes à molécules plus lourdes. Par combinaison des méthylhydroperoxyde et éthylhydroperoxyde avec l'acétaldéhyde, par exemple, il peut se former les composés suivants :



mais si les propriétés oxydantes subsistent, par contre ces peroxydes ne donnent pas de dégagement d'hydrogène avec la soude (A. Riche, *loc. cit.*). On pourrait envisager également des dialkylperoxydes de formule générale :



Cependant leurs propriétés oxydantes sont peu énergiques

et ils ne donnent avec les alcalis aucune réaction remarquable ⁽¹⁾.

Nous avons essayé, à plusieurs reprises, de faire une séparation des constituants du produit huileux, mais, ni par distillation fractionnée, ni par épuisement à l'aide de solvants organiques, nous n'avons pu obtenir jusqu'à présent de composés suffisamment purs pour songer à en déterminer les constantes physiques ou les soumettre à l'analyse élémentaire. Les composants ont vraisemblablement des propriétés physiques trop voisines pour pouvoir être séparés aisément par les méthodes usuelles. D'autre part, leur faible stabilité chimique, surtout à chaud, augmente considérablement la difficulté d'une telle séparation qui nécessiterait un grand nombre de manipulations. Des essais de séparation actuellement en cours, effectués à basse température nous semblent pouvoir donner de meilleurs résultats et compléter notre travail, sans apporter d'ailleurs aucun résultat physique nouveau à nos conclusions.

(1) Ils n'agissent que lentement sur l'acide iodhydrique, pas du tout sur les acides chromique et titanique (Baeyer et Villiger : *Ber.*, 34, 1901, 738 ; Rieche : *Ber.*, 61, 1928, 951 et *Ber.*, 62, 1929, 218).

CHAPITRE III

FORMATION DE PEROXYDES DANS L'OXYDATION LENTE DE DIVERSES SUBSTANCES ORGANIQUES

Nous avons observé la formation de peroxydes alkyliques, non seulement dans l'oxydation d'hydrocarbures saturés simples, mais également avec des mélanges complexes tels que la paraffine blanche, le gas-oil, les essences de pétrole ; enfin avec des produits d'une constitution chimique très différente des hydrocarbures : éther éthylique, alcool éthylique, acétaldéhyde.

Nous allons décrire rapidement les essais que nous avons réalisés avec ces diverses substances et qui nous ont montré qu'elles donnent lieu à un processus d'oxydation très analogue à celui d'un hydrocarbure simple.

OXYDATION DE LA PARAFFINE ET DU GAS-OIL AU TUBE A COMBUSTION

La paraffine était introduite dans le tube à l'état liquide mais chauffée préalablement à une température de 150° , environ.

Les fumées commencent à apparaître vers 200° . Mais elles ne sont très abondantes qu'à la température de 210° , où elles s'accompagnent alors de la flamme froide et d'une rapide montée du thermomètre. Des aldéhydes se forment, en outre, en quantité importante, ainsi que des acides gras, du gaz carbonique et de l'eau.

Après l'opération, on constate dans le ballon de condensation : une forte proportion de paraffine inaltérée ; un produit gras insoluble dans l'eau, présentant l'aspect de la vaseline ; enfin un liquide huileux soluble dans l'eau.

Dans le liquide huileux, nous avons caractérisé la formaldéhyde, l'acétaldéhyde, les acides formique et acétique et des peroxydes alkyliques présentant les mêmes propriétés que ceux obtenus dans l'oxydation des carbures simples.

L'huile à gaz du commerce (gas-oil) se comporte d'une façon très similaire. La réaction exothermique ne se manifeste cependant que vers 250° . Dans les produits de condensation, on trouve des aldéhydes, des acides gras et des peroxydes alkyliques.

Quelques essais effectués sur différentes huiles de graissage nous ont donné des résultats absolument analogues. La présence de peroxydes dans les produits d'oxydation de ces huiles doit pouvoir, à notre avis, donner une explication satisfaisante des explosions qui se produisent parfois dans les compresseurs d'air.

OXYDATION DES ESSENCES D'AUTOMOBILE

Plusieurs essences commerciales pour automobile ont été essayées dans notre tube à combustion. Elles se comportent, au point de vue de l'oxydation, à peu près comme l'octane normal.

Les fumées se forment en abondance, accompagnées de flamme froide, vers $290-300^{\circ}$, température à laquelle une brusque ascension du thermomètre indique la naissance d'une réaction fortement exothermique.

Les résultats analytiques sont identiques à ceux obtenus avec un hydrocarbure simple. Les peroxydes se forment avec le meilleur rendement un peu en dessous de 300° .

OXYDATION LENTE DE L'ÉTHIER ÉTHYLIQUE

Nous avons pensé qu'il était intéressant de comparer le processus d'oxydation de l'éther avec celui des hydrocar-

bures, dans la bombe et dans le tube à combustion. Nous allons voir que ces processus d'oxydation présentent une analogie remarquable.

A. *Oxydation de l'éther dans la bombe.* — Des mélanges sous pression d'air et de vapeurs d'éther éthylique se comportent dans la bombe métallique comme les mélanges air-hydrocarbure. Les anomalies de dilatation sont particulièrement nettes. Le graphique de la figure 13 représente la courbe obtenue en partant de 2 cm³ d'éther et d'une pression initiale totale de 5 kg. (plus la pression atmosphérique).

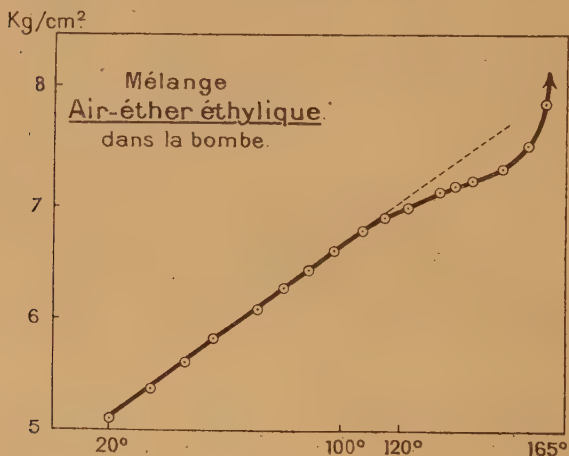


Fig. 13.

Ce graphique met en évidence une baisse de pression très sensible dès la température de 110°. Celle-ci se poursuit jusqu'à 165° environ; température à laquelle commence à apparaître une remontée qui s'accélère rapidement. L'inflammation a lieu à 169°.

A partir de 160°, le mélange gazeux renferme des aldéhydes dont la proportion augmente rapidement jusqu'à l'explosion.

Enfin, on observe une formation de noir de fumée dans

d'étroites limites de concentration. Au delà de la limite supérieure du dépôt de carbone, le mélange ne subit plus d'inflammation véritable, mais est seulement le siège d'une poussée de pression.

B. Oxydation de l'éther au tube à combustion. — Les fumées et les aldéhydes sont présentes dans les gaz sortant du tube dès la température de 190°. Toutefois, le phénomène exothermique n'apparaît que vers 200-210°, accompagné d'une flamme de Perkin et d'une formation massive d'aldéhydes.

Le ballon étant seulement refroidi à l'eau courante, l'éther inaltéré ne s'y condense pas et on recueille un liquide sirupeux incolore qui renferme de l'eau, du formol, de l'acétaldéhyde, des acides formique et acétique et des peroxydes alkylés avec lesquels nous avons renouvelé avec succès toutes les réactions obtenues sur le liquide huileux provenant de l'oxydation des hydrocarbures.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux qu'a obtenus, en 1881, L. Legler (61) en étudiant l'oxydation lente de l'éther par l'air en présence de lames de platine chauffées.

On savait depuis longtemps qu'il se forme dans ces conditions un liquide huileux, nommé primitivement « acide de lampe » ou « acide d'éther ». Ce liquide fut d'abord considéré comme un simple mélange aqueux d'acides formique et acétique, de formol et d'acétaldéhyde. L. Legler a démontré que ces diverses substances provenaient en réalité de la décomposition d'une combinaison chimique bien définie, premier terme de l'oxydation de l'éther. Cette combinaison qu'il a isolée, sans en déterminer la nature d'une façon précise, possède un fort caractère oxydant et donne des réactions absolument analogues à celles que nous avons mentionnées pour notre liquide huileux : vive réaction avec les alcalis avec dégagement d'hydrogène, décomposition exothermique à une température élevée avec formation d'aldéhydes et de gaz carbonique.

La nature exacte du peroxyde de Legler ne fut déterminée que plus tard, par Nef (62). Ce n'est autre que le bisoxydiméthylperoxyde :



Le mécanisme d'oxydation lente de l'éther éthylique présente donc une analogie remarquable avec celui des hydrocarbures saturés,

C. *Oxydation de l'éther au creuset de Moore.* — Nous avons réalisé un dispositif assez semblable à celui du creuset de Moore en forant un trou de 24 mm. de diamètre et profond de 36 mm. dans un petit bloc cylindrique en laiton. Ce creuset à parois épaisses et d'une grande capacité calorifique était chauffé par immersion dans un bain métallique plomb-étain, dont la température était indiquée par un couple thermo-électrique.

Le bain de chauffage étant porté à une température lentement croissante, nous laissions tomber dans le creuset, à des intervalles de temps réguliers, une quantité d'éther toujours la même (1 cm³) et nous observions les phénomènes lumineux qui accompagnent l'oxydation dans un local obscur. Voici les résultats de nos observations :

En dessous de 230°, l'éther ne subit aucune modification apparente et on n'observe aucune émission de lumière. De 230° à 395°, l'oxydation est manifeste ; on aperçoit une magnifique flamme froide de Perkin qui s'épanouit à l'orifice du creuset ; en même temps, il se forme des aldéhydes dont l'odeur piquante est si caractéristique. A partir de 395°, la flamme froide se forme toujours au moment où l'éther arrive au contact du bloc ; mais au bout de deux à trois secondes, elle fait brusquement place à une flamme éclairante et très chaude qui caractérise une inflammation véritable.

Ces résultats montrent d'une façon très nette l'existence

d'une oxydation de l'éther antérieure au phénomène d'inflammation. Ils précisent d'autre part les conditions d'inflammation au creuset de Mooré et les phénomènes lumineux qui la précèdent que l'on passe généralement sous silence.

D. Oxydation de l'éther par l'air à la température ordinaire. — Nous avons eu l'occasion d'observer que l'éther éthylique peut s'oxyder spontanément dès la température ordinaire pour donner naissance à des peroxydes alkylés.

Plusieurs échantillons d'éther qui avaient été conservés depuis une ou plusieurs années dans des flacons de verre, fréquemment ouverts, nous ont donné les réactions très nettes de ces peroxydes :

Formation d'iode par agitation avec une solution acidulée d'iodure de potassium (2,7 g. d'éther ont mis en liberté une quantité d'iode titrée par 30 cm³ de thiosulfate N : 10, ce qui correspond à 1 o/o d'oxygène actif. En admettant que le seul peroxyde formé soit le bisoxydiméthylperoxyde, l'éther considéré en contiendrait plus de 5 o/o).

Transformation de l'acide chromique (solution de bichromate de sodium acidifiée par l'acide acétique) en acide perchromique qui colore la couche éthérée en bleu intense.

Dégagement gazeux, en présence de soude caustique, qui s'accélère fortement par addition d'une goutte de formol à 40 o/o.

Enfin, la réaction des aldéhydes de Schiff, nettement positive, indique une décomposition partielle des peroxydes formés. Mentionnons d'ailleurs qu'après l'évaporation rapide de ce vieux éther répandu sur du papier-filtre ou un chiffon, on perçoit l'odeur piquante du formol et de l'acétaldéhyde.

Ces différentes réactions n'ont pas lieu avec de l'éther commercial fraîchement préparé.

La grande facilité avec laquelle l'éther éthylique se peroxyde est en parfait accord avec sa basse température d'inflammation dans la bombe.

Il nous semble, par ailleurs, que c'est à la décomposition brutale de ces peroxydes qu'il faut attribuer les explosions survenant souvent, lors de la distillation de vieil éther.

GAS DES ALCOOLS ÉTHYLIQUE ET MÉTHYLIQUE

L'alcool éthylique se comporte dans la bombe métallique d'une façon très comparable aux hydrocarbures.

Nous avons reconnu l'existence d'une baisse de pression en dessous de 200° ainsi que d'une remontée, précédant immédiatement l'inflammation, et accompagnée d'une formation d'aldéhydes et de gaz carbonique. L'inflammation se produit en moyenne à 250° (262° pour 1 cm^3 , 249° pour $2,5\text{ cm}^3$, 245° pour 10 cm^3).

On observe des dépôts de noir de fumée dans des limites étroites de concentration. Ce phénomène est d'autant plus curieux, dans ce cas, qu'on est accoutumé à voir brûler l'alcool éthylique avec une flamme bleue à peine éclairante, sans qu'elle soit jamais accompagnée d'un dépôt de charbon.

Au delà de la limite supérieure du dépôt de charbon, on n'obtient plus d'inflammation, mais une simple poussée de pression.

Dans le tube à combustion, l'alcool éthylique commence à former des fumées et des aldéhydes vers 360° . Toutefois, cette température n'ayant jamais été dépassée, nous n'avons pas obtenu le phénomène exothermique. Le condensat présente néanmoins les réactions des aldéhydes, des acides gras et des peroxydes alkyls.

L'alcool méthylique ne s'enflamme pas spontanément dans la bombe, même à la température de 335° (que nous ne pouvions guère dépasser). Cependant, nous avons reconnu la présence du formol et du gaz carbonique dans le mélange gazeux à cette température.

CAS DES ALDÉHYDES FORMIQUE ET ACÉTIQUE

Ces deux aldéhydes ne présentent pas d'inflammation spontanée dans la bombe. Nous nous sommes rendu compte qu'elles y subissent, en effet, dès les basses températures (150°) une oxydation en acides, qui devient de plus en plus rapide avec l'élévation de la température, de sorte qu'avant d'avoir atteint la température requise pour l'inflammation, le mélange ne renferme sans doute plus qu'une quantité d'aldéhyde insuffisante pour que l'explosion se produise.

Il en est autrement dans le tube à combustion, où nous avons expérimenté sur l'acétaldéhyde :

Les fumées blanches commencent à apparaître en abondance à 210° , accompagnées d'une lueur de Perkin très brillante. Le phénomène exothermique est alors remarquablement net. Les gaz sortant du tube contiennent outre l'acétaldéhyde inaltéré, de l'acide acétique. Le condensat, qui est entièrement soluble dans l'eau, donne toutes les réactions des peroxydes alkylés.

CAS DU MÉTHANE ET DE L'ÉTHANE

Ces deux gaz préparés, le premier, par hydrolyse du carbure d'aluminium, le second par hydrolyse du bromure d'éthylmagnésium, ont été expérimentés dans la bombe.

Ils ne subissent pas d'inflammation spontanée jusqu'à 350° . Cependant dans le cas de l'éthane, la réaction des aldéhydes (réactif de Schiff) est positive à partir de 313° .

En réalité, ces carbures gazeux doivent s'oxyder suivant le même mécanisme que les termes supérieurs, mais à des températures plus élevées. Il suffit de comparer les résultats que nous avons obtenus, en partant des hydrocarbures liquides, à ceux de Bone et ses collaborateurs (48), qui ont étudié la combustion lente du méthane et de l'éthane, pour conclure à la similitude des processus d'oxydation dans les deux cas. Ces auteurs, il est vrai, n'ont pas isolé de peroxydes ; ils ne semblent même pas avoir soupçonné leur

formation. A la température élevée de leurs expériences (de l'ordre de 400 à 500°), les peroxydes alkyliques sont, en effet, beaucoup trop instables pour qu'on puisse les saisir. Par contre, Bone et ses collaborateurs ont mis en évidence la formation d'aldéhydes formique et acétique et de gaz carbonique, qui sont à considérer, nous l'avons vu, comme les produits de la décomposition thermique des peroxydes alkyliques.

CAS DU BENZÈNE

Nous n'avons jamais pu obtenir l'inflammation de mélanges air-benzène dans notre bombe, bien que la température ait été poussée jusqu'à 360°.

La courbe des pressions ne présente, d'ailleurs, jusqu'à cette température, aucune anomalie. A aucune température, nous n'avons constaté la présence d'aldéhydes ou de gaz carbonique dans le mélange gazeux.

Il est donc permis de supposer que le benzène ne donne pas lieu au même processus d'oxydation que les hydrocarbures saturés et les autres substances organiques sur lesquelles nous avons expérimenté, à moins que ce ne soit à des températures beaucoup plus élevées.

Il résulte des expériences que nous venons de décrire, que le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures saturés non cycliques s'applique également à d'autres substances organiques de la série aliphatique (éthers, alcools, adéhydes), et semble présenter de ce fait un certain caractère de généralité. Il ne nous semble pas téméraire de supposer que *tout composé possédant une chaîne hydrocarbonée saturée soit susceptible de former sous l'action de l'air, à une température plus ou moins élevée, des peroxydes rentrant dans la catégorie des peroxydes alkyliques et qu'il s'oxyde suivant un mécanisme très analogue à celui des hydrocarbures eux-mêmes.*

CHAPITRE IV

ROLE DES PEROXYDES DANS LE MÉCANISME D'OXYDATION DES HYDROCARBURES PAR L'AIR

Au cours de nos recherches, nous nous sommes trouvés en face de faits expérimentaux dont nous nous réservions de ne fournir que plus tard l'explication. Nous allons revenir sur les phénomènes observés et en donner, à la lumière des peroxydes, l'interprétation la plus raisonnable.

I. — ANOMALIES DE DILATATION DES MÉLANGES SOUS PRESSION D'AIR ET D'HYDROCARBURES ET PHÉNOMÈNE D'INFLAMMATION SPONTANÉE.

Dans nos expériences réalisées à la bombe, nous avons mis en évidence l'existence d'une baisse de pression appréciable dès la température de 150° - 160° , se poursuivant jusque vers 220 - 230° et suivie d'une remontée de plus en plus rapide qui se termine, soit par une poussée de pression brutale sans inflammation, soit par une combustion explosive.

La baisse de pression ne peut s'interpréter, nous semble-t-il, que par une diminution du nombre des molécules d'oxygène du mélange gazeux par suite de la formation des peroxydes. L'apparition de ces combinaisons implique, il est vrai, une rupture préalable de la chaîne hydrocarbonée en tronçons alkylques, ce qui correspondrait en premier lieu à un accroissement de pression. Il faut donc admettre

que la peroxydation ultérieure de ces tronçons, non seulement compense cet accroissement, mais détermine finalement une diminution de pression.

La remontée de pression s'explique parfaitement par la décomposition thermique des peroxydes. Nous savions déjà qu'elle est due à une réaction exothermique sans flamme qui amorce l'inflammation spontanée, quand les limites d'inflammabilité le permettent. Elle s'accompagne d'une formation d'aldéhydes, de gaz carbonique et d'une lueur de Perkin. Or, ces mêmes phénomènes sont observés dans la décomposition, d'ailleurs fortement exothermique, des peroxydes au-dessus de 200°.

L'identité de la réaction exothermique, qui joue le rôle d'inflamateur, et de la décomposition des peroxydes nous est encore confirmée par les conditions de formation de ces peroxydes. Nous avons insisté sur le fait que ceux-ci ne peuvent être isolés dans le tube à combustion qu'à la condition de maintenir la température inférieure de quelques degrés à celle où prend naissance le phénomène exothermique. Une fois ce dernier déclenché, on n'obtient plus de peroxydes, mais uniquement leurs produits de décomposition, aldéhydes, gaz carbonique et eau.

Nous pouvons donc affirmer que *l'inflammation spontanée d'un mélange d'air et d'hydrocarbure saturé est provoquée par une brusque décomposition des peroxydes alkylés formés au cours de l'échauffement du mélange.*

Nous avons fait remarquer que les limites d'inflammabilité observées dans la bombe sont beaucoup plus étendues que celles obtenues par de nombreux auteurs à la température et à la pression ordinaire. Ce fait est dû non seulement à la pression déjà élevée (de l'ordre d'une dizaine d'atmosphères) qui règne dans la bombe au moment de l'inflammation spontanée, mais sans doute aussi à la disparition d'une certaine quantité d'hydrocarbure sous forme de peroxydes, ce qui modifie les conditions de concentrations initiales.

II. — OBSERVATIONS FAITES DANS LES EXPÉRIENCES DU TUBE A COMBUSTION

Les phénomènes observés dans le tube à combustion s'expliquent très simplement à la lumière de l'existence des peroxydes. La réaction exothermique, qui apparaît à une température bien déterminée, n'est pas différente de celle qui prend naissance dans la bombe. Elle est accompagnée des mêmes manifestations : formation d'aldéhydes et de gaz carbonique, montée brusque du thermomètre, lueur de Perkin. On doit, pour les mêmes raisons, l'attribuer à la décomposition des peroxydes.

Les processus d'oxydation sous forte pression et sous faible pression sont donc tout à fait semblables. On peut toutefois s'étonner, d'une part, que le phénomène exothermique se produise dans le tube à une température sensiblement plus élevée que dans la bombe ; de l'autre, que les gaz n'y subissent jamais d'inflammation spontanée.

Pour expliquer la première de ces anomalies apparentes, on pourrait invoquer l'influence de la pression. Or, celle-ci s'est montrée insignifiante sur la température de la poussée de pression dans la bombe. En effet, un mélange effectué dans la bombe avec une pression d'air initiale égale à la pression atmosphérique, s'est enflammé très sensiblement à la même température qu'un mélange de même concentration, à une pression initiale de 5 kg. Ce résultat se trouve d'ailleurs confirmé par les expériences faites dans l'ampoule en verre, dans laquelle, avec une pression initiale égale à la pression atmosphérique, nous obtenions des températures de poussée de pression identiques à celles de la bombe où la pression initiale était de 5 kg. Cette constatation permet d'éliminer, par ailleurs, l'action catalytique des parois de la bombe auxquelles on aurait pu tout d'abord attribuer un certain rôle dans les phénomènes d'inflammation spontanée à basse température.

Il nous semble impossible d'interpréter cette différence sans préciser au préalable les conditions qui doivent se trouver réalisées pour que les peroxydes se décomposent d'une façon brutale.

Nous ferons remarquer, en effet, que le phénomène exothermique n'annonce pas le début de la destruction des peroxydes ; la présence d'aldéhydes et de gaz carbonique, dans les gaz de la bombe, avant la poussée de pression et dans ceux du tube, avant la montée brusque du thermomètre, témoigne bien d'une décomposition partielle antérieure à la destruction explosive. Toutefois, cette décomposition, se faisant à très faible vitesse, les calories libérées sont à peu près complètement absorbées par l'enceinte (parois de la bombe ou du tube) et ne peuvent provoquer une élévation sensible de température. Quand la décomposition prend un caractère explosif, au contraire, il s'ensuit un dégagement de chaleur pratiquement instantané qui est employé presque intégralement à élever la température de la masse gazeuse. On pourrait dire plus brièvement que la décomposition lente des peroxydes se fait isothermiquement, tandis que leur décomposition explosive se fait adiabatiquement, ce qui n'est vrai, bien entendu, que d'une façon approximative.

Essayons de fixer maintenant les facteurs qui régissent la vitesse de décomposition des peroxydes.

On serait tenté de croire, *a priori*, que seule la température doit être mise en ligne de compte. Mais nous allons voir qu'il faut faire intervenir également l'influence de la concentration des peroxydes dans le mélange gazeux.

A. *Influence de la concentration en peroxydes.* — Au moment où apparaît le phénomène exothermique dans la bombe et surtout dans le tube, les peroxydes alkylés sont à une température sensiblement plus élevée que celle où, pris à l'état pur, ils se décomposent explosivement ; le monométhylhydroperoxyde, par exemple, explose dès 130°

(Ricche et Hitz (63)) ; notre liquide huileux lui-même peut s'enflammer spontanément dès 200°.

Pour expliquer ce phénomène, on doit admettre que la décomposition explosive des peroxydes ne peut s'établir, dans la bombe ou dans le tube, que si leur concentration dans le mélange a atteint une certaine valeur critique. On ne peut parler, dans ces conditions, d'une température critique de décomposition explosive (envisagée comme une constante), car il serait impossible d'expliquer pourquoi les peroxydes, formés dans le tube aux environs de 300-305°, ne s'y décomposent pas brutalement à cette température, comme cela se produit dans la bombe, dès 225°. La notion de température de décomposition explosive n'a, en réalité, de signification exacte que pour les peroxydes pris à l'état pur.

Nous appellerons donc « concentration critique en peroxydes » celle à partir de laquelle, pour une température donnée, leur décomposition prend une vitesse pratiquement infinie. Il est vrai que la valeur de cette concentration critique n'est, elle-même, pas une constante. Elle est vraisemblablement très influencée par la température.

Nous avons toute raison de penser que la concentration critique est d'autant plus faible que la température est plus élevée, puisque la décomposition des peroxydes, qui est un phénomène exothermique, s'accélère très rapidement avec l'élévation de température.

B. Influence de la température. — Nous venons de voir que l'élévation de la température abaisse la valeur de la concentration critique. Mais elle joue un autre rôle important qui est celui d'augmenter la vitesse de peroxydation. Autrement dit, elle régite le temps d'échauffement nécessaire pour arriver à la concentration critique. On voit qu'il serait inexact de lui attribuer une action immédiatement déterminante sur le phénomène exothermique, puisque celui-ci ne

peut se déclencher, quelle que soit la température, que lorsque la concentration critique est atteinte.

Le rôle de la concentration en peroxydes et de la température sur le phénomène exothermique, étant dès lors précisé, nous allons pouvoir établir un parallèle entre les expériences de la bombe et celle du tube à combustion.

On se rend compte immédiatement que la haute température indispensable pour obtenir la décomposition brusque des peroxydes dans le tube, est due à la nécessité d'atteindre, durant le temps très court que le mélange gazeux y séjourne, la concentration critique en peroxyde.

Nous allons voir de même, en nous aidant des schémas représentés sur la figure 14, la raison pour laquelle nous n'avons jamais obtenu d'inflammation dans le tube à combustion, quelle que soit la composition du mélange air-hydrocarbure. Indiquons de suite que ces graphiques n'ont qu'une signification purement qualitative.

La formation des peroxydes étant un phénomène endothermique, ne manifeste aucune tendance à l'emballement. Nous représenterons donc l'augmentation de la concentration en peroxydes dans la bombe, en fonction de la température, par la courbe A. Il en est autrement de la vitesse de décomposition des peroxydes qui est considérablement accélérée; non seulement par l'élévation de température, mais également par l'augmentation de leur concentration dans la masse gazeuse. Nous représenterons cette vitesse de décomposition par la courbe B qui met en évidence sa valeur très faible tant que la concentration critique n'est pas atteinte, et sa valeur pratiquement infinie, dès que cette concentration critique se trouve réalisée.

Comment devons-nous envisager maintenant les variations de la concentration critique ? Étant donné que la vitesse de décomposition des peroxydes subit une accélération croissante avec l'élévation de la température, il s'ensuit que la concentration critique diminue, dans le même sens, avec

une vitesse également constamment croissante. Il faut donc représenter ses variations par une courbe de la forme C.

Quant à la courbe D, elle indique, à chaque température, la concentration en peroxydes qui serait théoriquement nécessaire et suffisante pour entraîner l'inflammation du

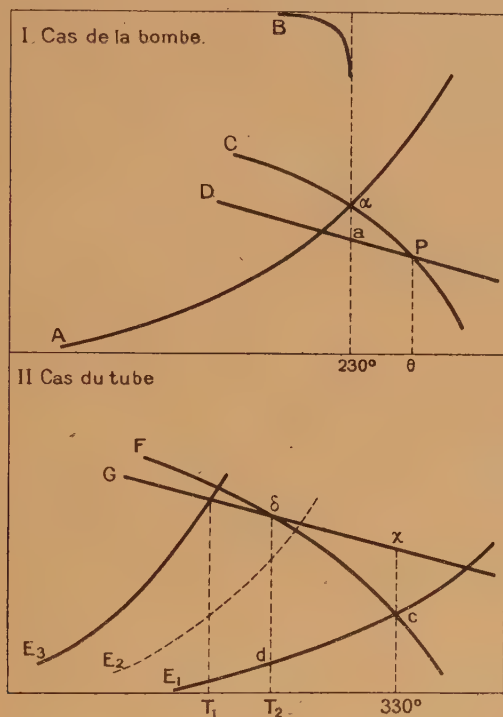


Fig. 14.

mélange détonant; à condition que ces peroxydes se décomposent brutalement. Il est évident que cette concentration est d'autant plus faible que la température est plus élevée. En effet, si T désigne la température de mise à feu du mélange et t la température à un moment donné de l'essai, la quantité de calories que doit amener la destruction explo-

sive des peroxydes pour déclencher l'inflammation, sera celle qui, dans les conditions de l'expérience, est susceptible de provoquer une élévation de température de la masse gazeuse égale à $T - t$; comme la différence $T - t$ diminue lorsque t augmente, il s'ensuit que la quantité de peroxydes, requise pour obtenir l'effet thermique $T - t$, diminue d'une façon proportionnelle à l'élévation de température. On peut donc pratiquement représenter par une droite D la variation de la concentration minimum en peroxyde requise pour obtenir l'inflammation.

On est en droit de supposer, par ailleurs, que les courbes C et D qui représentent des valeurs dont la première décroît avec une vitesse constamment accélérée, et la seconde d'une façon proportionnelle à la température, doivent se couper en un point P quelconque. Ceci revient à dire qu'au delà d'une certaine température, la concentration critique devient inférieure à la concentration minima nécessaire pour obtenir l'inflammation et que, par suite, la brusque décomposition des peroxydes est impuissante à provoquer la mise à feu du mélange détonant. Nous verrons tout à l'heure comment cette hypothèse semble se trouver vérifiée en pratique.

Le graphique I permet d'interpréter très facilement les phénomènes observés dans la bombe. Pendant l'échauffement progressif de l'appareil, les peroxydes s'accumulent presque sans décomposition tant que leur concentration dans le mélange carburé est éloignée de la concentration critique. La destruction des peroxydes commence à devenir appréciable quelques degrés avant que la concentration critique soit atteinte et se manifeste par l'apparition d'aldéhydes et de gaz carbonique dans la bombe. Cette décomposition s'accélère très rapidement jusqu'au moment où la concentration critique étant atteinte, sa vitesse devient énorme.

L'inflammation se produit alors, à condition qu'on se trouve dans les limites d'inflammabilité, parce que la concentration critique est supérieure ou égale à la concentration

minimum nécessaire pour porter le mélange à sa température de mise à feu.

Supposons maintenant qu'au lieu d'échauffer lentement le mélange gazeux, on le porte instantanément (d'une façon idéale, bien entendu) à une température supérieure à θ (graphique I) ; il est évident que d'après nos hypothèses, on observera sans doute une poussée de pression, mais pas d'inflammation spontanée.

C'est de cette façon qu'il faut expliquer, nous semble-t-il, l'absence d'inflammation dans le tube à combustion dont le cas est représenté sur le graphique II.

Pour la construction de ce graphique, nous avons supposé qu'on fait circuler dans le tube un mélange carburé de composition constante et à une vitesse constante. La courbe E_1 représente alors les concentrations en peroxydes atteintes à la sortie de l'appareil en fonction de la température. Les courbes F et G ont respectivement les mêmes significations que les courbes C et D du graphique I.

Dans nos expériences, nous faisons circuler les gaz à une vitesse de l'ordre de 30 à 40 litres à l'heure. Il fallait alors, dans le cas du pentane, par exemple, porter le four à environ 330° pour atteindre la concentration critique (point c) ; mais à une température aussi élevée, cette dernière est trop faible pour déterminer l'inflammation. On voit immédiatement sur le graphique II, que l'inflammation sera possible si les gaz ne sont pas portés à une température supérieure à une certaine valeur T_2 , à la condition toutefois, que leur vitesse de circulation dans le tube soit suffisamment faible pour que la concentration critique soit atteinte, sinon on n'observera aucun phénomène thermique.

Des expériences récentes de MM. Prettre, Dumanois et Laffitte (64) sont venues confirmer d'une façon parfaite ces prévisions. Ces auteurs ont étudié l'oxydation du pentane normal à l'aide d'un dispositif intermédiaire entre celui du tube et celui de la bombe. Ils ont adopté une vitesse de cir-

culution des gaz très faible et égale à 6,5 l. à l'heure, ce qui provoquait une oxydation beaucoup moins complète que dans la bombe, mais beaucoup plus que dans le tube. Dans ces conditions, ils ont obtenu les deux sortes d'inflammation, l'une à haute température vers 660-670°, l'autre, qui est celle que nous obtenons dans la bombe, entre d'étroites limites de température, représentées à peu près par l'intervalle 260-300°. Ce phénomène qui peut sembler étonnant au premier abord, s'interprète très bien sur notre graphique. La courbe E_3 représentant l'augmentation de la concentration en peroxydes dans le tube avec l'élévation de température, pour la vitesse de circulation de 6,5 l. à l'heure, on voit de suite que T_1 et T_2 sont les limites de température dans lesquelles l'inflammation doit se produire.

Quant à l'inflammation qui a lieu à haute température, elle ne semble plus avoir son origine dans la décomposition des peroxydes, car, à la température de 660-670°, on peut admettre que la concentration critique a une valeur pratiquement nulle. Cette température semble donc bien être celle qui correspond réellement à la mise à feu du mélange gazeux. Ce mélange n'est d'ailleurs pas constitué seulement de vapeurs d'hydrocarbure et d'air, mais se trouve souillé par les produits de décomposition des peroxydes.

Température d'inflammation des hydrocarbures au creuset de Moore. — Une des méthodes les plus couramment utilisées pour la détermination des températures d'inflammation est celle du creuset de Moore.

Nous allons rappeler brièvement en quoi elle consiste.

L'appareil est constitué d'un bloc métallique percé d'une cavité en forme de creuset qu'on peut chauffer à des températures élevées. La température à l'intérieur du creuset est indiquée par un thermomètre ou un thermo-couple. On y fait circuler un courant d'air ou d'oxygène à une vitesse constante et on le chauffe lentement à l'aide de brûleurs à

gaz ou d'un courant électrique. A des intervalles de température réguliers, une petite quantité de la substance liquide à essayer est introduite dans le creuset. On cherche alors la température minima à laquelle a lieu l'inflammation.

Le dispositif de Moore est en principe, tout à fait comparable à celui du tube à combustion. Le mélange air-hydrocarbure s'y trouve, en effet, porté brusquement à la température de l'enceinte et son temps de contact avec cette dernière est extrêmement court. Il s'ensuit qu'à la température de 250°, par exemple, à laquelle nous pouvons supposer que la concentration critique aurait une valeur suffisante pour permettre l'inflammation par les peroxydes, cette concentration critique n'a pas le temps de s'établir et on n'observe aucun phénomène d'inflammation. Il faut porter le creuset à une température beaucoup plus élevée pour atteindre la concentration critique, qui, dans ces conditions, a une valeur trop faible pour permettre la mise à feu.

Dans l'inflammation au creuset de Moore, les peroxydes ne jouent donc pas le rôle déterminant ; par contre leurs produits de décomposition, en changeant la nature du mélange, peuvent influencer dans des proportions considérables la température d'inflammation, au même titre que dans le tube à combustion.

Il résulte de ces considérations et de celles que nous avons exposées précédemment, que la détermination par la méthode du creuset de Moore de la température d'inflammation des hydrocarbures saturés et des substances organiques, peroxydables à basse température, ne conduit qu'à l'obtention d'une valeur numérique sans signification scientifique réelle. Suivant le mode expérimental et souvent même l'expérimentateur, elle conduit à des résultats qui peuvent varier dans des limites considérables. On doit donc considérer le point d'inflammation comme une donnée toute conventionnelle et valable seulement pour un mode d'expérimentation

bien déterminé. De telles différences sont imputables à la formation de peroxydes alkyliques qui peuvent avoir une action directe sur le phénomène d'inflammation en jouant le rôle d'allumeur, ou une action indirecte, par leurs produits de décomposition. De toutes façons, lorsque l'on chauffe brusquement une de ces substances peroxydables en présence d'air, il y a oxydation partielle et formation de peroxydes, suivie d'une décomposition qui s'effectue le plus souvent sans inflammation. Les produits complexes de décomposition présentent une composition variable suivant les modalités de l'échauffement, en particulier sa vitesse. Il en résulte des variations correspondantes de la température d'inflammation de ces produits de décomposition. En somme, la température d'inflammation observée au creuset de Moore ne concerne que les « restes » de la peroxydation.

C'est pour cette raison, qu'à notre avis, la méthode d'échauffement infiniment lent devrait être préférée à celle du creuset de Moore pour la détermination de la température d'inflammation spontanée, à condition d'opérer dans des conditions expérimentales précises, à savoir : la concentration (exprimée, par exemple, par rapport à la concentration théorique de combustion complète), la pression initiale et la vitesse d'échauffement du mélange tonnant.

FORMATION DE PEROXYDES DANS LES MOTEURS A EXPLOSION

Le rôle important que pouvaient jouer les peroxydes dans le phénomène du « choc » des moteurs, nous a engagé à rechercher si ces peroxydes se forment dans le cylindre pendant la compression adiabatique. Il était évidemment difficile de les isoler dans ces conditions, mais nous avons, par contre, toute facilité de les identifier par leurs produits de décomposition, en particulier les aldéhydes.

Dispositif expérimental. — Nous avons utilisé pour ces recherches un moteur monocylindrique, à quatre temps, refroidi par l'air et d'une cylindrée de 250 cm³, que nous avons accouplé, par l'intermédiaire d'une transmission élastique à un moteur électrique suffisamment puissant.

Ce dispositif permettait non seulement le lancement du moteur à explosion au moment de sa mise en marche, mais encore son entraînement forcé, à une vitesse variable, l'allumage étant coupé et l'alimentation en mélange carburé restant normale.

Comme il s'agissait, en somme, de mettre en évidence la formation d'aldéhydes dans le cylindre du moteur, il était indispensable de faire les essais analytiques à la sortie même de la soupape d'échappement des gaz et non à la sortie du tuyau d'échappement, lequel, porté à haute température, rendait possibles des réactions d'oxydations en dehors du cylindre ⁽¹⁾. Pour réaliser commodément cette condition, le tuyau d'échappement était supprimé au moment de l'essai analytique, de façon à permettre un prélèvement de gaz à la sortie immédiate du cylindre.

Il était important de pouvoir réaliser à volonté le régime de combustion normale ou celui de combustion avec choc. Comme il nous était difficile de modifier le taux de compression volumétrique, nous provoquions le choc par une élévation de température du cylindre. A cet effet, les ailettes de refroidissement étaient noyées dans une enveloppe calorifuge constituée par de la bourre d'amiante. Un thermo-

(1) Nous avons en effet, constaté ce phénomène avec une automobile 6 CV Renault dans un essai très simple :

Après un temps de marche suffisant, nous abordions une descente accentuée, ce qui permettait d'entraîner le moteur, allumage coupé, en continuant à l'alimenter en mélange carburé. Nous constatons alors que les gaz sortant du pot d'échappement colorent instantanément le réactif de Schiff et possèdent une odeur extrêmement piquante tout à fait analogue à ceux du tube à combustion. D'abondantes fumées blanches apparaissent d'ailleurs. Si on répète la même expérience en recueillant les gaz d'échappement immédiatement à leur sortie du cylindre, on ne constate ni fumée, ni aldéhydes.

mètre, logé dans l'intervalle de deux ailettes, nous donnait une idée approximative de la température du cylindre. Il suffisait ainsi de faire fonctionner le moteur pendant quelque temps pour provoquer le cognage et une diminution très notable de puissance, qui sont les manifestations caractéristiques de la détonation. Nous avons la possibilité d'apprécier grossièrement cette perte de puissance à l'aide d'un frein de Prony rudimentaire.

Voici les résultats de nos observations, en régime de combustion normale et en régime de combustion détonante ⁽¹⁾ :

I. — RÉGIME DE COMBUSTION NORMALE

Le moteur ne manifeste aucune tendance au choc tant que la température du cylindre ne dépasse pas 250°. On peut alors constater que lorsque le mélange détonant est allumé par la bougie, il n'y a formation que de traces négligeables d'aldéhydes. Il en est de même quand on coupe l'allumage et qu'on entraîne le moteur de force.

Nous devons donc en conclure qu'il ne se forme pour ainsi dire pas de peroxydes dans un moteur dans les conditions de fonctionnement normales.

II. — RÉGIME DE COMBUSTION AVEC CHOC

Le cognage, accompagné d'à-coups dans la transmission et d'une perte sensible de puissance, commence à se manifester lorsque le cylindre atteint 270°. Il devient intense vers 300°.

Si, à ce moment, on coupe l'allumage, le moteur continue à tourner à faible vitesse ; mais on ne perçoit plus de détonations bruyantes. Il semble que son mouvement soit entretenu non par de véritables explosions, mais par de molles

(1) Nous avons utilisé pour tous ces essais une essence commerciale « tourisme ».

poussées de pression. De temps en temps, cependant, une explosion se fait entendre qu'on peut attribuer à un allumage par point chaud. Cet état de chose peut se prolonger durant plusieurs minutes.

Les gaz sortant du cylindre, dans ces conditions ou par entraînement à l'aide du moteur électrique, colorent vivement le réactif de Schiff et possèdent une odeur d'aldéhydes si prononcée qu'ils sont insupportables à respirer ; ils donnent, par barbotage dans l'iodure de potassium acidulé, une coloration brune qui s'intensifie graduellement.

Nous devons donc admettre que des quantités notables de peroxydes se forment dans le cylindre en régime de combustion détonante et malgré le très court laps de temps que le mélange carburé y séjourne.

Nous avons cherché à voir si les poussées de pression qui entretiennent le mouvement du moteur, au moment de la suppression de l'allumage, sont accompagnées d'une flamme. Pour cela, nous avons muni le cylindre d'un regard en verre épais très résistant, situé directement au sommet de la chambre de combustion.

Quand le mélange gazeux est enflammé par la bougie, on aperçoit ainsi sans difficulté une flamme bleu violacé à chaque explosion. Mais dès qu'on supprime l'allumage, toute flamme disparaît pour ne se manifester qu'au moment où se produit, à des intervalles de temps irréguliers, une explosion due peut-être à la présence d'un point chaud dans la chambre de combustion, mais tout aussi vraisemblablement à une destruction brusque des peroxydes.

Toujours est-il que les molles poussées de pression présentent tous les caractères de celles qui se manifestent dans la bombe. On ne peut douter qu'elles soient dues à une soudaine décomposition des peroxydes formés durant la compression adiabatique du mélange carburé.

NOTRE THÉORIE SUR LE CHOC

Ces résultats vont nous permettre de donner une interprétation du phénomène du choc.

En régime de combustion ordinaire, les peroxydes ne peuvent prendre naissance dans le cylindre des moteurs parce que le mélange n'y est pas porté à une température suffisante. Mais si l'on augmente le taux de compression volumétrique, la température atteinte par la masse gazeuse à la fin de la compression est considérablement accrue, et les peroxydes se forment alors en quantité plus ou moins importante. Le même phénomène se produit quand le cylindre s'échauffe anormalement, à la suite, par exemple, d'une mauvaise réfrigération.

On pourrait alors expliquer le choc par la brusque décomposition de ces peroxydes qui provoquerait l'inflammation spontanée du mélange sans l'intermédiaire de la bougie. Cette explication nous semble cependant peu vraisemblable, puisque dans les expériences que nous venons de décrire, nous avons pu constater que la destruction des peroxydes n'entraînait pas nécessairement l'inflammation du mélange détonant, mais y provoquait en général une simple poussée de pression et de température.

Il nous semble bien plus en accord avec les faits de supposer que la présence des peroxydes, en quantité suffisante dans la masse gazeuse comprimée, doit changer considérablement sa vitesse de combustion. Chaque molécule de peroxyde peut être considérée comme un foyer doué d'une grande énergie latente. Au moment où jaillit l'étincelle, chaque foyer atteint par l'onde de combustion libérerait brusquement son énergie et déterminerait la combustion quasi-instantanée de la masse qui l'entoure. Il s'ensuivrait une vitesse énorme de propagation de la flamme. La conséquence première de cette grande vitesse de propagation

serait d'engendrer des explosions brutales se répercutant bruyamment sur les différents organes en mouvement ; mais elle occasionnerait en outre une trop grande avance à l'allumage. En effet, cette avance, généralement élevée dans les moteurs modernes à grande vitesse de rotation, est calculée pour la vitesse d'inflammation relativement faible, qui caractérise la combustion normale. Elle deviendrait donc exagérée lorsque cette vitesse augmente dans de fortes proportions et expliquerait simultanément la fatigue des organes moteurs et la perte de puissance. Notons enfin que la présence des peroxydes peut rendre le mélange détonant plus sensible aux points chauds, ceux-ci pouvant déterminer localement leur destruction vive, d'où il résulterait une inflammation prématurée.

Cette théorie présente quelques analogies avec celles qui ont été précédemment basées sur la formation de peroxydes. Cependant, elle s'en distingue par deux points essentiels. Tout d'abord, les théories antérieures admettent la formation de peroxydes dans lesquels la molécule d'hydrocarbure n'a subi aucune scission et n'a fait qu'additionner une molécule d'oxygène par un mécanisme d'ailleurs peu compréhensible. Nous avons montré, au contraire, que les peroxydes, qui se forment effectivement, sont des peroxydes alkyliques, résultant d'un démembrement complet de la chaîne hydrocarbonée. En second lieu, nous envisageons d'une tout autre façon le rôle des peroxydes dans le phénomène du choc.

Par contre, il nous semble raisonnable d'admettre avec MM. Moureu, Dufraisse et Chaux que l'action antidétonante est assimilable à une action anti-oxygène. Les antidétonants agiraient dans les moteurs comme des « ralentisseurs de peroxydation ». Par ailleurs, nous envisageons un autre mécanisme applicable aux antidétonants renfermant des métaux. Nous avons mentionné que les peroxydes alkyliques sont très rapidement décomposés par les métaux finement

divisés, dès la température ordinaire. Un phénomène analogue doit se produire dans le cylindre des moteurs alimentés par une essence renfermant, par exemple, du plomb tétraéthyle. Le plomb mis en liberté par décomposition thermique de cet antidétonant doit s'opposer, dans une certaine mesure, à l'accumulation des peroxydes dans le cylindre.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons montré qu'en chauffant lentement et en vase clos un mélange gazeux d'air et d'un hydrocarbure saturé quelconque, ce mélange est susceptible de s'enflammer spontanément à une température relativement très basse.

En faisant alors varier la masse de l'hydrocarbure dans le mélange détonant, sans modifier, ni celle de l'air, ni la pression initiale, nous avons constaté que la température d'inflammation s'abaisse faiblement mais régulièrement quand la teneur de l'hydrocarbure augmente. De plus, cette inflammation ne se produit que lorsque la masse de l'hydrocarbure est choisie entre certaines limites, d'ailleurs relativement larges. Cependant, en dehors de ces limites (au-dessous et au-dessus), le mélange gazeux est encore le siège d'une réaction exothermique sans flamme qui est accompagnée d'une formation d'aldéhydes et de gaz carbonique, et se manifeste par une poussée de pression plus ou moins vive.

Nous avons démontré que cette réaction exothermique joue le rôle d'allumeur quand la composition du mélange est telle qu'il peut s'enflammer dans les conditions réalisées dans la bombe.

Nous constatons, par ailleurs, que les mélanges carburés, sous forte pression initiale (5 kg.), présentent à l'échauffement de sérieuses anomalies de dilatation : une baisse de pression au voisinage de 160° , suivie d'une remontée précédant immédiatement l'inflammation spontanée. Ces anomalies, inexplicables par des considérations physiques, impliquaient nécessairement l'existence d'une oxydation lente antérieure à l'inflammation.

Ces constatations nous ont engagé à entreprendre la recherche analytique des combinaisons oxygénées résultant de cette précombustion qui devaient, en outre, jeter la lumière sur la nature de la réaction exothermique sans flamme.

Ces nouveaux essais, réalisés à la pression ordinaire, dans notre tube à combustion, tout en montrant la similitude parfaite des processus d'oxydation en vase clos, sous forte pression, et à la pression atmosphérique, nous ont permis de mettre en évidence la formation de peroxydes organiques très actifs que leurs propriétés caractéristiques nous ont fait ranger dans la catégorie des peroxydes alkylés.

Les conditions de formation de ces peroxydes, la propriété qu'ils ont de se décomposer violemment à température élevée en dégageant une grande quantité de chaleur, enfin, l'apparition dans la bombe et dans le tube de leurs produits de décomposition au moment où se déclenche le phénomène exothermique, nous ont amené à conclure que c'est à leur décomposition explosive, qu'il faut attribuer la mise à feu des mélanges carburés dans la bombe.

La formation de ces peroxydes nous fournissait ainsi l'explication directe de l'ensemble des faits expérimentaux acquis au cours de nos essais. De plus, à l'aide de considérations théoriques sur la vitesse de peroxydation et sur la teneur du mélange gazeux en peroxydes au moment où ceux-ci se décomposent explosivement (teneur que nous avons nommée : concentration critique), nous avons pu prévoir deux processus d'inflammation spontanée bien distincts. L'un, valable pour les inflammations à basse température (cas de la bombe), est basé sur la décomposition explosive des peroxydes ; l'autre, dans lequel les peroxydes ne jouent plus aucun rôle direct, est relatif aux inflammations de haute température (cas du creuset de Moore).

La faculté de se peroxyder et de s'enflammer spontanément à basse température n'est pas le privilège exclusif des

hydrocarbures forméniques purs. Cette même propriété se retrouve dans des mélanges complexes (paraffine, huiles minérales, essences d'automobile) et, ce qui est plus remarquable encore, dans des composés organiques de constitution très différente des hydrocarbures (éthers-oxyde, alcools, aldéhydes). Nous avons pu en conclure que ce processus d'oxydation semble s'appliquer à toute combinaison possédant une chaîne hydrocarbonée saturée.

Quelques expériences réalisées enfin, sur un moteur à explosion, nous ont convaincu que les peroxydes décelés par les méthodes précédentes jouent un rôle essentiel dans le phénomène du choc, et nous ont permis d'émettre une nouvelle hypothèse sur ce curieux phénomène, en même temps que d'expliquer d'une façon raisonnable le mode d'action des antidétonants.

BIBLIOGRAPHIE

1. MALLARD et LE CHATELIER. — *Ann. Min.*, VIII, 4 (1883), 274.
2. W. PAYMAN. — *J. chem. Soc.*, 119 (1915), 1446.
3. EGERTON et GATES. — *Proc. R. Soc.*, 116 A (1927), 516.
4. DIXON. — *Phil. Trans. (A.)*, 184 (1893), 97.
5. P. LAFFITTE. — *Ann. Phys. (X)*, 4 (1925), 639.
6. EGERTON et GATES. — *Proc. R. Soc.*, 114 A (1927), 244.
7. DUMANOIS et LAFFITTE. — *C. R.*, 183 (1926), 284.
8. P. LAFFITTE. — *C. R.*, 186 (1928), 951.
9. EGERTON et GATES. — *Proc. R. Soc.*, 114 A (1927), 137, 152 ; 116 A (1927), 516.
10. DUMANOIS et LAFFITTE. — *C. R.*, 186 (1928), 146.
11. DICKINSON. — *J. Soc. Aut. Eng.*, 8 (1921), 561.
12. RICARDO. — *Aut. Eng.*, 11 (1921), 51, 92, 130, 159.
13. DUMANOIS. — *C. R.*, 182 (1926), 1378.
14. MIDGLEY. — *J. Soc. Aut. Eng.*, 1 (1922), 7, 218, 374 et 451 ; *J. Soc. Eng. Chem.*, 14 (1922), 589, 849 et 894.
15. JOLIBOIS et NORMAND. — *C. R.*, 179 (1924), 27.
16. MIDGLEY. — *Ind. Eng. Chem.*, 15 (1923), 421.
17. WENDT et GRIMM. — *Ind. Eng. Chem.*, 17 (1925), 1226.
18. MURAOUR. — *Chimie et Industrie*, 14 (1925), 851.
19. CHRISTIANSEN. — *J. Phys. Chem.*, 28 (1924), 145.
20. CHARCH, MACK et BOORD. — *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1926), 334.
21. H. CALLENDAR. — *Engineering*, 123 (1927), 147, 182 et 210.
22. CH. MOUREU, DUFRAISSE et CHAUX. — *C. R.*, 184 (1927), 413 ; *Chimie et Industrie*, 17 (1927), 531.
23. BERL, HEIZE et WINNACKER. — *Zeit. Phys. Chem.*, 4 (1928), 139.
24. AUBERT, DUMANOIS et PIGNOT. — *C. R.*, 186 (1928), 1298.
25. EGERTON et GATES. — *Proc. R. Soc.*, 116 A (1926), 516.
26. DUMANOIS. — *C. R.*, 186 (1928), 292.
27. GRÜN. — *Ber.*, 53 (1920), 987.
28. BENNETT et MARDLES. — *J. Chem. Soc.* (1927), 3155.
29. BRUNNER et RIDEAL. —
30. J. C. POPE, F. J. DYKSTRA et GRAHAM EDGAR. — *Am. Chem. Soc.*, 51 (1929), 1875.

31. BOLLEY et TUSCHMID. — *Bull. Soc. Chim.* (2), 10 (1868), 325.
32. JASONKOWITCH. — *Bull. Soc. Chim.* (2), 24 (1875), 458.
33. PERKIN. — *J. Chem. Soc.*, 41 (1882), 363.
34. SCHAAL. — *D. R. P.*, n° 32.705 (1884).
35. F. SCHULZ. — *Intern. Cong. app. chem. Washington*, X (1912), 273.
36. M. BERGMANN. — *Z. ang. Chem.*, 31 (1918), 69.
37. W. SCHNEIDER. — *Ges. Abh. Kennt. Kohle*, 4 (1919), 132.
38. FISCHER et SCHNEIDER. — *Ges. Abh. Kennt. Kohle*, 5 (1920), 117.
39. D. FANTO. — *Brevet français* n° 505.126.
40. GRÜN. — *Ber.*, 53 (1920), 987.
41. A. LANGER. — *Chem. Ztg.*, 45 (1921), 466.
42. C. KELBER. — *Ber.*, 53 (1920), 66-71.
43. FRANCIS, POPE et COYSH. — *Bull. Soc. Chim.*, 32, (1922), 1025.
44. FRANCIS, MILLARD, RUTT, WATKINS, WALLINGTON, GARNER. — *J. Chem. Soc.*, 125 (1924), 381.
45. PETROFF et DANIBOWITCH. — *Seifensieder. Ztg.*, 53 (1926), 280.
46. MOUREU, DUFRASSE et CHAUX. — *Chim. et Ind.*, 18 (1927), 3.
47. S. LANDA. — *C. R.*, 186 (1928), 589.
48. W. A. BONE et R. V. WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, 81 (1902), 535.
 W. A. BONE et R. V. WHEELER. — *J. Chem. Soc.*, 83 (1903), 1075.
 W. A. BONE et W. E. STOCKING. — *J. Chem. Soc.*, 85 (1904), 693.
 W. A. BONE et J. DRUGMAN. — *J. Chem. Soc.*, 89 (1906), 667.
 BONE, DRUGMAN et ANDREW. — *J. Chem. Soc.*, 89 (1906), 1614.
49. WHEELER et BLAIR. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 42 (1923), 491.
50. H. CALLENDAR. — *Engineering*, 123 (1927), 147, 182, 210.
51. BERL, HEIZE et WINNACKER. — *Zeit. Phys. Chem.*, 139 (1928), 453.
52. J. S. LEWIS. — *J. Chem. Soc.*, 131 (1927), 1555.
53. POPE, DYKSTRA et GRAHAM EDGAR. — *Am. Chem. Soc.*, 51 (1929), 1875.
54. DUMANOIS et MONDAIN MONVAL. — *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 95 (1929), 243 et *Ann. Combust. liq.*, 3 (1928), 761.
55. E. BERL et H. BAUSCH. — *Zeit. phys. Chem.*, 145 (1929), 454.
56. BERL et HARTMANN. — *Zeit. phys. Chem.*, 146 (1930), 286.

57. MOUREU, DUFRAISSE et CHAUX. — *Ann. Combust. liq.*, 2, (1927), 238.
 58. THIELE. — *Berichte*, 27 (1894), 32.
 59. BAEYER et VILLIGER. — *Berichte*, 34 (1901), 738.
 60. A. RIECHE et F. HITZ. — *Berichte*, 62 (1929), 2460 ; 63 (1930), 2642.
 61. L. LEGLER. — *Berichte*, 14 (1881), 602.
 62. NEF. — *Ann. d. Chim.*, t. 298, p. 292 ; 328.
 63. RIECHE et HITZ. — *Berichte*, 62 (1929), 2460.
 64. PRETTRE, DUMANOIS et LAFFITE. — *C. R.*, 191 (1930), 329.
 65. P. MONDAIN MONVAL et B. QUANQUIN. — *Bull. Soc. Industrielle de Mulhouse*, t. 96 (1930), 265 et *Ann. Off. comb. liq.*, n° 2 (1930), 307.
 66. P. MONDAIN MONVAL et B. QUANQUIN. — *C. R.*, 189 (1929), 1194.
 67. P. MONDAIN MONVAL et B. QUANQUIN. — *C. R.*, 189 (1929), 917.
 68. P. MONDAIN MONVAL et B. QUANQUIN. — *C. R.*, 191 (1930), 299.
-

TABLE DES MATIÈRES

Introduction.

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre Premier.

	Pages
Historique de l'oxydation lente des hydrocarbures saturés par l'air	13

Chapitre II.

I. — Premiers résultats relatifs au pentane (Recherches de MM. Dumanois et Mondain Monval)	20
II. — Oxydation à la bombe de plusieurs hydrocarbures saturés et des essences de pétrole	25
Dispositif expérimental et marche d'une expérience	27
Exposé des résultats	30
III. — Etude des discontinuités des courbes des pressions d'explosion et d'échauffement de la bombe	33
Analyse des résidus gazeux	34
Examen de la flamme d'explosion	37
Limites d'inflammabilité dans la bombe	37

Chapitre III.

Etude particulière des phénomènes précédant l'inflamma- tion des carbures paraffiniques	39
Dispositif expérimental et marche d'un essai	40
Résultats expérimentaux	43
Expériences à la bombe chauffée dans un bain d'huile	47
Interprétation des résultats	51

Chapitre IV.

Formation de naphtalène dans la combustion incomplète du pentane à l'air	55
---	----

DEUXIÈME PARTIE

Chapitre Premier.

	Pages
Oxydation des hydrocarbures par l'air sous la pression atmosphérique. Emploi d'un appareil continu	58
Dispositif expérimental	59
Marche d'un essai effectué sur l'hexane.	60
Recherches analytiques sur les produits d'oxydation	64
Dosage des aldéhydes et acides dans les produits d'oxydation lente de l'hexane au tube à combustion	70

Chapitre II.

Isolement des peroxydes.	74
Préparation du liquide huileux	74
Recherches analytiques sur le liquide huileux	75
Identification des peroxydes.	82

Chapitre III.

Formation de peroxydes dans l'oxydation lente de diverses substances organiques	88
---	----

Chapitre IV.

Rôle des peroxydes dans le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures par l'air	97
Température d'inflammation au creuset de Moore	106
Formation de peroxydes dans les moteurs	108
Notre théorie sur le choc et les antidétonants	112
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	115

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

La supraconductibilité des métaux.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 Mai 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

